

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION " SCIENCES "

PAR

PIERRE LEDUC

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.
INGÉNIEUR-BRASSEUR E. B. N.

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude des aluminates de calcium hydratés.

2^e THÈSE : Pouvoir rotatoire des dérivés alléniques.

Soutenues le 21 décembre 1934 devant la Commission d'examen.

Président M. TRAVERS

Examineurs . . . { M. YAVON
 { M. LAFFITTE

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1934

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN : M. CORNUBERT.

ASSESSEUR : M. GAIN.

DOYENS HONORAIRES : MM. PETIT, LEAU.

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. CARTAN, BLAISE,
THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E.,
GUTTON, PETIT, CROZE.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES HONORAIRES : MM. FERÉE,
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

PROFESSEURS :

MM.	
CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN.	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON.	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N....	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT.	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRÉ.	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.	Physique.
JOLY.	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER	Physique.
LAFITTE.	Chimie minérale.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES :

MM. RAYBAUD.	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT.	Physique.
LAPORTE.	Physique.

CHARGÉ DE COURS :

M. DUBREIL Analyse supérieure.

SECRÉTAIRE : M. BERTRAND.

Université de Nancy — Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION " SCIENCES "

PAR

PIERRE LEDUC

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. G. N.
INGÉNIEUR-BRASSEUR E. B. N.

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude des aluminates de calcium hydratés.

2^e THÈSE : Pouvoir rotatoire des dérivés alléniques.

Soutenues le 21 décembre 1934 devant la Commission d'examen.

Président M. TRAVERS

Examineurs { M. VAVON
 { M. LAFFITTE

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1934



A la mémoire de mon Père.

A ma Mère,

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A mon Maître,

M. A. TRAVERS,

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy,

Directeur de l'Institut Chimique,

Hommage respectueux.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude
des
ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATÉS

INTRODUCTION

Différentes recherches sur les questions relatives aux ciments ont été effectuées sous la direction de M. TRAVERS, Directeur de l'Institut Chimique de Nancy, au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences.

Notre travail fait plus particulièrement suite à celui de notre camarade J. SEHNOUTKA sur les aluminates de calcium hydratés, et nous nous sommes toujours efforcé de faire la liaison entre les résultats de cette étude et nos observations personnelles.

Nous avons essayé de donner une explication d'ensemble des phénomènes, basée sur une conception originale de la constitution des diverses espèces d'aluminates et de leurs relations avec les acides aluminiques.

La plupart des théories proposées pour expliquer les phénomènes qui interviennent dans l'hydratation des aluminates contenus dans les produits hydrauliques reposent sur la conception de l'existence des aluminates dicalcique et tétracalcique hydratés comme composés définis. Les résultats des recherches de MM. TRAVERS et SEHNOUTKA sur les formes cristallisées pures les avaient conduits à rejeter cette façon de voir. Au cours de notre travail, nous n'avons pas trouvé motif à y revenir, bien au contraire. L'étude

des expériences sur lesquelles nous appuyons notre théorie, son exposé, sa discussion et sa confrontation avec les faits expérimentaux constituent la Première Partie de ce travail.

Dans la Deuxième Partie, nous recherchons quelle constitution on peut attribuer au sulfoaluminate de calcium hydraté, dans le cadre des hypothèses énoncées dans la Première Partie.

Dans la Troisième Partie, nous rapportons des expériences qui établissent que le carbonate de calcium peut faire corps avec des cristaux d'aluminate sans que sa présence se manifeste à l'examen microscopique par un changement d'aspect de ceux-ci.

Enfin, la Quatrième Partie est consacrée à l'étude de la possibilité d'appliquer la formation de sulfoaluminate au dosage des aluminates dans les produits hydrauliques.

A M. le Professeur TRAVERS, nous exprimons notre respectueux attachement et notre reconnaissance pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous tenons à adresser nos remerciements à notre camarade J. SEHNOUTKA qui nous a fait profiter de son expérience avec la plus grande amabilité.

PREMIÈRE PARTIE

M. SEHNOUTKA avait limité son étude sur les aluminates de calcium hydratés (1) à la forme en aiguilles (de composition correspondant à la formule $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{ CaO} \cdot 21 \text{ H}^2\text{O}$) et aux formes en hexagones, en sphérolithes et en bâtonnets (toutes de compositions variables et comprises entre $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{ CaO} \cdot \text{Aq}$ et $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 4 \text{ CaO} \cdot \text{Aq}$, sans jamais atteindre ces limites), seules formes qu'il eût rencontrées. ALLEN et ROGERS (2) avaient bien signalé un aluminate en dodécaèdres microscopiques, préparé à partir d'une solution d'aluminate de potassium et d'une solution chaude de chaux, et auquel ils attribuaient la formule $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ H}^2\text{O}$, mais l'analyse donnée était loin de correspondre à celle de l'aluminate tricalcique et l'existence de ce produit comme espèce pure d'aluminate pouvait paraître douteuse.

La confirmation s'en trouvait cependant dans les travaux de THORVALDSON et de ses collaborateurs (3), publiés dans une revue canadienne, et qui n'étaient pas encore diffusés au moment des recherches de M. SEHNOUTKA. Ces

(1) J. SEHNOUTKA, *Contribution à l'étude des aluminates de calcium hydratés*. Thèse. Nancy, 1930.

(2) ALLEN et ROGERS, *Am. Chem. Journ.*, 24, 304, 1900.

(3) Th. THORVALDSON et N. S. GRACE. *Canadian Journal of Research*, mars 1929.

Th. THORVALDSON, N. S. GRACE et V. A. VIGFUSSON. *Canadian Journal of Research*, septembre 1929.

travaux établissaient de façon définitive l'existence d'un hydrate cubique de l'aluminate tricalcique et en déterminaient quelques propriétés essentielles.

Cet aluminate, qui a pu être reproduit par des voies différentes de celles qu'avaient suivies THORVALDSON, se distingue nettement des formes précédemment étudiées. Il a donc fallu refondre et étendre la théorie édifiée sur la connaissance des seules autres espèces pour y faire rentrer cet élément nouveau et les faits qui l'accompagnent.

CHAPITRE I

ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATÉS SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR

L'étude de l'hydratation de l'aluminate tricalcique anhydre a montré depuis longtemps qu'on obtient des produits différents suivant la température à laquelle on opère.

THORVALDSON et ses collaborateurs ont indiqué (1) qu'à 150° C., dans la vapeur d'eau, on obtient l'hexahydrate cubique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; de même à 21° C (2). Mais en effectuant l'hydratation dans l'eau, à une température inférieure à 21° C, ces auteurs ont obtenu des lamelles hexagonales, des aiguilles et des sphérolithes (3) qu'ils considèrent comme de l'aluminate tricalcique hydraté, sans cependant en donner l'analyse. La température la plus basse pour laquelle ils ont observé le passage de la forme hexagonale à la forme cubique est 25° C.

En 1914, PUKALL (4) avait déjà signalé la transformation par la chaleur » des écailles hexagonales en une masse sableuse d'apparence régulière, rappelant le grenat », et émis l'hypothèse de « l'existence de deux isomères de l'hydrate d'aluminate tricalcique ».

(1) Th. THORVALDSON et N. S. GRACE. *Canadian Journal of Research*, mars 1929, p. 40.

(2) Th. THORVALDSON, N. S. GRACE et V. A. VIGFUSSON. *Canadian Journal of Research*, mars 1929, p. 42.

(3) Th. THORVALDSON, N. S. GRACE et V. A. VIGFUSSON. *Canadian Journal of Research*, septembre 1929, p. 205.

(4) PIKALL, *Silicat. Z.*, 4, 1914, 72.

GUMMAR ASSARSON (1) a indiqué que :

1^o Dans les produits de réaction de l'aluminium sur l'eau de chaux saturée à 22° C. (0,125 CaO %), on obtient une quantité importante d'alumine, quelques tablettes hexagonales et quelques icositétraèdres, d'indice 1,603, analogues à l'hexahydrate de l'aluminate tricalcique de THORVALDSON et GRACE.

2^o Dans la même réaction à 40° C., on n'observe plus d'alumine, mais les deux formes d'aluminate coexistent.

3^o A 60-90° C., on obtient uniquement l'aluminate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en icositétraèdres, hexaèdres et rhombododécaèdres.

KOYANAGI (2) étudiant l'hydratation du ciment fondu et opérant à 19-20° C., a trouvé qu'en mélangeant une solution d'aluminate monocalcique et de l'eau de chaux en proportion variable, on obtenait des produits différents suivant la valeur du rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ dans le

mélange : Pour un rapport inférieur à 4, il a obtenu des « feuillets hexagonaux se développant autour d'un noyau » et dont la composition correspondait à la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO} \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$. Pour un rapport supérieur à 4, il a obtenu l'hexahydrate tricalcique de THORVALDSON en icositétraèdres (rapport variant de 4,87 à 8,07) ou en hexakisotétraèdres (rapport variant de 9,10 à 10,08) ou en cubes (rapport variant de 13,99 à 33,18). Son mémoire contient de très belles microphotographies de ces différentes formes d'aluminate tricalcique hexahydraté et une microphotographie de l'aluminate hexagonal.

Dans une note « sur l'évolution des aluminates de calcium

(1) GUMMAR ASSARSON, *Z. anorg. Chem.*, **191**, 1930, p. 333.

(2) K. KOYANAGI, *Zement*, 1933, n° 10, p. 129 et suivantes.

hydratés hexagonaux », M. LAFUMA (1) rapporte les résultats suivants : Quand on mélange, à la température ordinaire, une solution d'aluminate monocalcique avec des quantités croissantes d'eau de chaux, on obtient des précipités où l'on rencontre un ou plusieurs des quatre corps : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$; $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2 \text{CaO} \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$; $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$; $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 4 \text{CaO} \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$; les aluminates ont tous la même structure hexagonale.

Tous ces aluminates hexagonaux sont transformés très rapidement à 80°C ., par un excès de chaux, en aluminate tricalcique cubique :



Dans leur eau-mère, à la même température, la transformation de ces aluminates hexagonaux a encore lieu, mais alors qu'elle est rapide pour l'aluminate tétracalcique dont l'eau-mère est saturée en chaux à cette température, elle n'est sensible qu'après plusieurs jours pour l'aluminate bicalcique dont l'eau-mère est beaucoup moins riche en chaux.

En portant isolément la solution d'aluminate monocalcique et l'eau de chaux à 80°C . et en les mélangeant à cette température, on observe la précipitation immédiate d'aluminate tricalcique cubique pour les fortes proportions d'eau de chaux, mais pour de moyennes ou de faibles proportions d'eau de chaux, il précipite immédiatement un mélange d'aluminate cubique et d'aluminates hexagonaux, ou même d'aluminate bicalcique hexagonal et d'alumine. Maintenu à cette température au contact de leur eau-mère, ces aluminates hexagonaux se transforment en quelques jours en aluminate tricalcique cubique.

A température plus basse, et même à la température

(1) H. LAFUMA, *C. R.*, 196, 1933, p. 1671-2.

ordinaire, cette évolution se manifeste encore mais elle est plus lente, surtout pour l'aluminate bicalcique dans son eau-mère.

L'auteur conclut : « Le seul aluminate de calcium hydraté, stable, quelles que soient les conditions de concentration et de température, est l'aluminate tricalcique cubique; les différents aluminates hexagonaux ne sont que des états métastables dont la transformation en aluminate tricalcique cubique est favorisée par une élévation de température et une augmentation de la concentration en chaux de la solution au contact de laquelle on les conserve. »

Antérieurement à la publication de M. LAFUMA, sur cette question, nous avons observé et étudié systématiquement la transformation des *différentes espèces* d'aluminates de calcium hydratés en aluminate tricalcique cubique, et l'influence de la température sur cette transformation (1).

Nous avons constaté pour la première fois cette transformation sur le mélange d'aluminates obtenu en agitant de l'aluminate monocalcique avec de l'eau de chaux, à la température ordinaire. Dans ces essais, nous nous proposons de vérifier l'existence de l'aluminate tétracalcique hydraté, affirmée par différents auteurs après M. LE CHATELIER (2). En effet, au cours de nos recherches sur l'aluminate cristallisé en bâtonnets irréguliers isolés ou groupés en sphérolithes très incomplets, qu'on obtient notamment, comme l'indique M. LE CHATELIER, en mélangeant une solution d'aluminate monocalcique et de l'eau de chaux, nous n'avons jamais trouvé à l'analyse un rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ aussi élevé que 4, mais seulement

(1) Les conclusions de cette étude ont été rapportées dès novembre 1932, dans un cours public, comme nous l'avons signalé peu après la parution de la note de M. LAFUMA (*C. R.*, 197, 1933, p. 252).

(2) LE CHATELIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 289, 1858-1859.

3,8-3,9 même en employant un très gros excès de chaux. Pour nous placer dans les conditions qui logiquement paraissent les meilleures pour obtenir un aluminat très riche en chaux, nous avons agité de l'aluminat monocalcique solide avec une quantité d'eau de chaux saturée au moins suffisante pour faire $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{CaO}$. Ceci revient à introduire *lentement l'aluminat monocalcique dans l'eau de chaux*, au fur et à mesure de sa dissolution; on évite ainsi, grâce aussi à l'agitation constante, d'avoir à côté de l'aluminat, de l'alumine libre dont la présence se manifeste par une dissolution incomplète dans $\text{HCl} \frac{\text{N}}{10}$ du précipité séché.

On observe d'abord la formation de l'aluminat décrit par M. LE CHATELIER : bâtonnets isolés ou petits sphérolithes. La proportion de bâtonnets isolés augmente quand l'agitation se poursuit, et ceux-ci communiquent à la masse en mouvement des trainées d'aspect soyeux. Après quelques heures, il se forme de petits hexagones. Puis, il apparaît de nombreux petits cristaux non biréfringents qui se présentent à l'examen microscopique avec un grossissement de 300 comme de petits points, se multipliant à l'infini tandis que les formes cristallines précédemment formées disparaissent. Ayant poursuivi l'agitation jusqu'à disparition complète de l'aluminat monocalcique et transformation intégrale en ces petits points, nous avons pu analyser un produit homogène, et les résultats nous ont conduit à un rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ égal à 3,01.

Avec un très fort grossissement, on reconnaît que ces petits points sont des cristaux cubiques.

Nous avons pensé immédiatement que nous nous trouvions en présence de l'aluminat tricalcique décrit par THORVALDSON.

Ainsi donc, en partant d'aluminate monocalcique, on passe transitoirement par des aluminates très riches en chaux (rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ compris entre 3,6 et 3,9) pour revenir ensuite à l'aluminate tricalcique, et ceci à température sensiblement constante et en un temps relativement court.

Corrélativement, le p_1 , partant de la valeur qui correspond à l'eau de chaux saturée, baisse d'abord pendant la période correspondant à la formation d'aluminates très riches en chaux, puis remonte quand la transformation en aluminate cubique s'opère.

Par la suite, nous avons éprouvé des difficultés à reproduire ces expériences, la transformation des aluminates riches en chaux en aluminate tricalcique étant, dans ces conditions, très capricieuse : tandis que parfois elle s'effectuait en moins d'une journée d'agitation, le plus souvent, même après plusieurs jours, on n'observait pas trace de cristaux cubiques.

Comme nous avons remarqué que la disparition des formes transitoires était rapide dès qu'il apparaissait quelques cristaux cubiques, nous avons essayé de déclencher la transformation en l'amorçant par des germes provenant d'un essai précédent; mais en conduisant simultanément deux essais identiques à ceci près que dans l'un d'eux on avait introduit quelques cristaux d'aluminate de THORVALDSON, nous n'avons pas trouvé d'accroissement sensible de la vitesse de transformation par amorçage.

La raison des irrégularités observées nous est apparue quand nous avons constaté que la faible élévation de température résultant d'une exposition prolongée à la lumière sur la platine du microscope suffisait à produire rapidement cette transformation.

En élevant la température à 30° C., on la rend très rapide.

Au bain-marie à 100° C., elle est pratiquement instantanée, et les cristaux obtenus grossissent très vite quand on les maintient à cette température dans leur eau-mère.

En effectuant de nouveaux essais, cette fois avec contrôle de la température du laboratoire, nous avons observé la transformation intégrale en moins d'une journée d'agitation pour une température variant de 19° C. (au début) à 25° C. (à la fin), tandis qu'il a fallu trois jours pour une température de 13-19° C.

Si l'on ajoute de l'aluminate monocalcique *solide* à de l'eau de chaux convenablement diluée (pour éviter la précipitation de la chaux dont la solubilité diminue quand la température s'élève), on transforme en aluminate tricalcique cubique l'aluminate en bâtonnets presque au fur et à mesure de sa formation.

Nous avons systématisé l'étude de cette transformation des aluminates, en opérant sur les espèces cristallisées pures et non plus sur un mélange de différentes formes.

Nos essais ont porté sur les aluminates en bâtonnets, en sphérolithes et en hexagones qui ont des compositions comprises entre Al^2O^3 . 3,6 CaO . x H^2O et Al^2O^3 . 3,9 CaO . x H^2O , et sur l'aluminate en aiguilles décrit par MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (1).

L'aluminate en bâtonnets soyeux, que nous avons préparé en faisant arriver goutte à goutte une solution d'aluminate monocalcique dans de l'eau de chaux en grand excès, en agitant constamment, est celui qui se transforme le plus faiblement.

Porté dans son eau-mère au bain-marie à 30-40° C., il est très vite transformé intégralement en petits cristaux cubiques.

(1) TRAVERS et SEHNOUTKA, *Ann. d. Chim.*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 285.

A 100° C., cette transformation est presque instantanée et les cristaux cubiques formés grossissent rapidement si l'on prolonge le chauffage (la solubilité de la chaux diminuant fortement quand la température s'élève, il faut évidemment, pour qu'il n'y ait pas précipitation de chaux à côté de l'aluminate formé, que la teneur initiale en chaux de l'eau-mère soit telle qu'après la transformation de l'aluminate avec libération de chaux, la concentration totale en CaO soit inférieure à la saturation à la température considérée).

Nous avons observé la présence de cubes, comme impurété, dans des préparations d'aluminate de LE CHATELIER conservées plusieurs mois dans leur eau-mère à la température du laboratoire. Parfois même, par temps chaud, nous avons trouvé quelques cubes aussitôt la précipitation de l'aluminate soyeux terminée.

L'aluminate en sphérolithes que nous avons essayé a été préparé en ajoutant à une solution de nitrate d'aluminium à 5 gr. de $(\text{NO}_3)^3\text{Al} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ une quantité d'eau de chaux saturée correspondant à 6 CaO pour 2 $(\text{NO}_3)^3\text{Al}$.

La disparition intégrale des grands sphérolithes obtenus ainsi est plus difficile que celle des petits sphérolithes irréguliers qui apparaissent à côté des bâtonnets obtenus quand on agite l'aluminate monocalcique dans l'eau de chaux. La moins grande facilité de transformation tient peut-être partiellement aux grandes dimensions des cristaux.

En chauffant à 100° C., pendant une heure, ces sphérolithes dans la totalité de leur eau-mère, nous n'avons pas observé la formation de cubes, mais seulement une altération des cristaux par suite de la redissolution partielle de l'aluminate. A 150° C. sous pression, on n'a pas de cubes après une demi-heure, mais l'hydrolyse due à la température élevée donne de la chaux et des dendrites d'alumine. (Pour ces essais sous pression, nous avons utilisé un tube à

essais placé dans un tube d'acier fermé par un bouchon fileté, ce qui permettait d'atteindre rapidement l'équilibre de température et d'opérer sur de faibles quantités de substance.)

Si on élimine par décantation la majeure partie de l'eau-mère pour augmenter la proportion de phase solide, on observe après quelques minutes de chauffage à 100° C. de nombreux cubes qui grossissent rapidement, mais la transformation n'est pas complète après quelques heures à cette température. La plus forte proportion de cristaux permet à la phase liquide de se saturer à haute température et, le p_{11} s'élevant, l'hydrolyse est diminuée ce qui évite la précipitation d'alumine. La précipitation d'aluminate cubique n'est pas due à la seule action du chauffage sur l'eau-mère car celle-ci, chauffée seule dans ces conditions, ne donne pas de précipité. On arrive d'ailleurs au même résultat en chauffant, avec une petite quantité d'eau pure, les sphérolithes séparés de leur eau-mère par filtration et lavage rapide sur essoreuse. A 150° C., la disparition des sphérolithes est totale, et l'on a de beaux cristaux cubiques souillés d'un peu de chaux et de dentrites d'alumine.

L'*aluminate en hexagones* essayé a été obtenu en évaporant à 150-200 cc. sous pression réduite à 50-70° C. un mélange de 1 gr. de nitrate d'aluminium en solution dans 600 cc. d'eau et d'une quantité d'eau de chaux correspondant à 8 CaO pour 2 (NO³)³Al. Le précipité, assez abondant, est constitué d'hexagones transparents, bien formés, isolés ou imbriqués.

Les analyses de l'aluminate en hexagones effectuées par M. SEHNOUTKA (1) sur des produits obtenus dans des conditions voisines ont conduit à un rapport moléculaire

(1) A. TRAVERS et J. SEHNOUTKA, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 279.

$\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ voisin de 3,8. Nous avons dit plus haut que M. LA-FUMA (1) considère au contraire que les hexagones qu'il a soumis à des essais de transformation en aluminat cubique et qu'il avait obtenus en mélangeant de l'eau de chaux avec une solution d'aluminat monocalcique, étaient des mélanges d'aluminates di, tri et tétra calciques hydratés.

Comme pour les sphérolithes, nous avons trouvé que la transformation en aluminat cubique était beaucoup moins facile que pour les bâtonnets soyeux. —

Chauffé à 100 ou à 150° C. avec un volume d'eau-mère assez grand, les hexagones subissent une transformation partielle en aluminat cubique mais la majeure partie de l'aluminat initial est hydrolysée et donne des dendrites d'alumine.

En opérant à 150° C. sur des hexagones séparés de leur eau-mère et placés dans une faible quantité d'eau pure, on arrive à en transformer une importante fraction en cubes. Mais nous n'avons pas cherché à préciser les conditions pratiques d'une transformation quantitative.

La forme hexagonale peut se maintenir à température relativement élevée grâce à un faux équilibre, puisque c'est ainsi qu'on peut préparer l'aluminat en hexagones par évaporation sous pression réduite à 50-60° C. d'un mélange de nitrate d'aluminium et d'eau de chaux. Mais nous avons constaté que si l'on élevait trop la température pendant l'évaporation et si celle-ci avait une durée trop prolongée, on trouvait des cubes à côté des hexagones.

L'*aluminat en aiguilles isolées* essayé a été obtenu par la méthode décrite par MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (2), c'est-à-dire en mélangeant 1 vol. d'une solution d'aluminat

(1) A. TRAVERS et J. SEHNOUTKA, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 284.

(2) *Idem.*

de potassium à 5 gr. de Al_2O_3 . K_2O . 3 H_2O par litre avec un vol. d'une solution de nitrate de calcium à 4 gr. 7 de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$. 4 H_2O par litre et la quantité d'eau de chaux nécessaire pour donner un p_{H} voisin de 11,57. Le poids de précipité est très faible par rapport au volume de la phase liquide et le p_{H} de l'eau-mère est notablement plus bas que dans le cas des formes précédentes d'aluminates. Aussi, quand on chauffe les aiguilles avec beaucoup de leur eau-mère, c'est la réaction d'hydrolyse qui est prépondérante et les aiguilles disparaissent rapidement pour donner de l'alumine, qui se présente sous la forme de petits « pavés » faiblement biréfringents (à 100° C.), ou sous la forme de dendrites biréfringentes (à 150° C.), et des rhomboédres de chaux. Tandis qu'à 100° C. l'eau-mère, chauffée seule, ne donne aucun précipité, à 150° C. elle participe à la formation du nouveau précipité, car elle donne aussi par chauffage dans ces conditions un faible précipité, d'aspect analogue.

Si l'on réduit la proportion d'eau-mère, la phase liquide peut se saturer rapidement à haute température et le p_{H} s'élevant, le phénomène d'hydrolyse est réduit. Dans ces conditions, on observe à 100° C. une disparition rapide des aiguilles (une heure environ) qui font place à un précipité hétérogène constitué d'aluminate hexagonal, d'aluminate cubique et d'hydrate de chaux. Le mécanisme de cette transformation est le suivant : le p_{H} de la phase liquide augmentant par suite de l'élévation de la température qui fait repasser en solution une partie du précipité initial et qui augmente l'hydrolyse, on a d'abord passage à une autre forme instable à chaud, les hexagones, dont la vitesse de transformation en aluminate tricalcique cubique est, comme on l'a vu, relativement faible. L'aluminate en solution insolubilise partiellement la chaux, dont la solubilité est également diminuée par l'élévation de la température.

Comme pour les hexagones, nous n'avons pas cherché à déterminer des conditions pratiques de transformation intégrale de l'aluminate en aiguilles en aluminat tricalcique cubique et nous nous sommes contenté de constater qualitativement la possibilité de la transformation. Mais *le passage à la forme cubique n'a pas lieu directement* : il se produit une forme intermédiaire instable. Ce n'est pas un fait isolé : MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (1) ont constaté le passage aux hexagones et aux sphérolithes souillés de rhomboédres de chaux en traitant les aiguilles par de l'eau pure à l'ébullition; avec de l'eau de chaux, à l'ébullition également, ils ont trouvé des sphérolithes, des bâtonnets, et de la chaux. Nous remarquerons que l'on observe souvent, à la température ordinaire, une altération des aiguilles pures conservées dans leur eau-mère; celles-ci se scindent en pavés d'aspect assez réguliers, légèrement biréfringents, en même temps qu'il apparaît des hexagones. La Planche I montre cette transformation : on peut y voir des aiguilles non transformées à côté de pavés alignés et d'hexagones. Cette modification des aiguilles d'abord formées a d'ailleurs été constatée il y a longtemps dans le précipité qui se forme dans une *solution filtrée de ciment fondu* abandonnée à elle-même un temps suffisant. M. TRAVERS qui a observé ce fait (2) en a donné alors l'interprétation suivante : l'aluminate en aiguilles, peu soluble, s'hydrolyse lentement et donne de l'alumine $\text{Al}(\text{OH})^3$ qui précipite sur place (dissolution incomplète dans HCl $\frac{\text{N}}{10}$ du précipité séché. La chaux libérée entre en solution et, le p_{H} s'élevant de ce fait, il y a précipitation d'hexagones. Nous avons pu vérifier cette hypothèse en partant de l'alu-

(1) A. TRAVERS et J. SEHNOUTKA, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 301.

(2) A. TRAVERS, *Chimie et Industrie*, 27, n^o 4, avril 1932.

minate en aiguilles pures, et par conséquent dans des conditions où n'interviennent pas les composants accessoires du ciment fondu qui peuvent passer en solution et nous avons constaté un relèvement du p_H de 11,57 à 11,86.

CONCLUSIONS

Toutes les espèces d'aluminates de calcium hydratés que nous avons essayées (bâtonnets soyeux, sphérolithes, hexagones, aiguilles) évoluent sous l'action de la chaleur vers la forme tricalcique hydratée cubique décrite par THORVALDSON, qui apparaît ainsi comme la seule *vraiment* stable à température élevée.

C'est pour les espèces les plus riches en chaux que cette transformation s'opère le plus facilement (en particulier pour l'aluminate de LE CHATELIER en bâtonnets). Pour cet aluminate, en effet, le p_H du milieu de préparation est suffisant pour diminuer l'hydrolyse qui vient compliquer la transformation. Pour la forme en aiguilles, obtenue en milieu de p_H nettement moindre, c'est le phénomène d'hydrolyse qui prédomine, et on passe transitoirement, grâce à un faux équilibre, par les formes instables précédentes.

CHAPITRE II

PROCÉDÉS PRATIQUES DE PRÉPARATION DE L'ALUMINATE TRICALCIQUE CUBIQUE HYDRATÉ

Nous avons vu que, sous l'action de la chaleur, tous les aluminates de chaux hydratés se transformaient en aluminat tricalcique cubique.

Comme les méthodes qui ont permis à THORVALDSON de préparer cet aluminat au moment de sa découverte (hydratation de l'aluminat tricalcique anhydre, ou combinaison directe de l'alumine et de la chaux dans la vapeur à 150° C.) ne sont pas d'un usage pratique, il était logique d'appliquer cette transformation à sa préparation.

Si les conditions dans lesquelles cet aluminat peut prendre naissance sont très variées, sa préparation à l'état pur est délicate.

Ayant eu fréquemment besoin d'aluminat cubique pour nos expériences, nous avons été amené à rechercher des conditions pratiques donnant des résultats réguliers, et il ne nous paraît pas inutile de donner le détail des modes opératoires que nous avons successivement employés.

M. LAFUMA a indiqué (1) que la transformation de l'aluminat en hexagones constituait un moyen commode. Mais la préparation de cet aluminat en quantité importante n'est pas elle-même des plus faciles, et sa transfor-

(1) LAFUMA, *C. R.*, 196, 1933, p. 1671-2.

mation en aluminat cubique pur ne nous est pas apparue comme toujours aussi simple que celle d'autres espèces.

Nous avons étudié des procédés dans lesquels les matières premières sont des produits de laboratoire courants ou des produits industriels, et dans lesquels se forment transitoirement des aluminates qui ne sont pas nécessairement des espèces pures et sont même mélangés d'alumine libre.

Nous avons d'abord cherché à *partir du nitrate d'aluminium et de la chaux*, qui, employés dans des conditions convenables, permettent de préparer toutes les espèces stables à froid. La quantité de chaux consommée est grande, puisque celle-ci doit d'abord saturer l'acide nitrique contenu dans le nitrate d'aluminium. Par suite de la faible solubilité de la chaux, nous avons rejeté l'emploi de l'eau de chaux, qui conduirait à un rendement dérisoire. L'expérience nous a montré qu'en ajoutant à une solution de nitrate d'aluminium de la *chaux solide* pure (obtenue par calcination du carbonate précipité), en quantité légèrement inférieure à celle qui est théoriquement nécessaire, c'est-à-dire 6 CaO pour 2 $(\text{NO}^3)^3\text{Al}$, et en chauffant à *l'autoclave* un temps convenable, on peut obtenir de l'aluminat cubique pur, et exempt notamment de chaux et d'alumine non combinés. L'analyse du produit correspond bien à celle de l'aluminat tricalcique cubique. Ainsi, en délayant la chaux *finement pulvérisée* dans la solution de nitrate d'aluminium (à la concentration de 10 gr. de $(\text{NO}^3)^3\text{Al}$. 9 H_2O par litre) à 70° C. environ, et *en montant rapidement à 120° C.*, on obtient après quelques heures de chauffage à cette température une phase solide constituée uniquement de gros cristaux d'aluminat de THORVALDSON, et ne présentant pas de biréfringence. La dissolution de la chaux n'étant pas instantanée, il se produit, quand on l'introduit dans la solution de nitrate d'aluminium, un précipité d'alumine, puis il se forme des aluminates riches en chaux; ces corps

réagissent ultérieurement entre eux ou avec la phase liquide pour donner l'aluminate tricalcique. Il est bon d'opérer rapidement la montée en température, car le stationnement aux températures intermédiaires favorise la formation d'aluminate en hexagones, difficiles à transformer intégralement par la suite, et le vieillissement de l'alumine qui devient moins réactive. C'est pourquoi nous préchauffons la solution de nitrate; on ne peut cependant opérer l'addition de la chaux à l'ébullition à cause de la forte exothermicité de sa dissolution. Il est indiqué de disposer d'un moyen de chauffage puissant. En opérant sur de grands volumes de liquides (plusieurs litres, pour obtenir en une seule opération une quantité importante de l'aluminate désiré) et dans un autoclave à parois épaisses, donc à grande inertie calorifique, nous avons obtenu un produit moins pur et contenant une petite proportion d'hexagones très bien formés. La présence d'hexagones s'est manifestée, pour deux échantillons analysés, par un léger relèvement du rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$: 3,05 et 3,06. Il est possible

d'ailleurs que les hexagones retrouvés après chauffage (qui dans le cas des expériences rapportées avait duré une heure à 150° C.) se soient formés au cours du refroidissement de la phase liquide. Nous avons essayé, mais sans succès, de remplacer le chauffage à l'autoclave par un chauffage plus prolongé à l'ébullition, sous réfrigérant ascendant, les conditions de concentrations et les proportions étant les mêmes.

Mais *en partant d'une solution d'aluminate monocalcique et de chaux*, nous avons pu préparer de l'aluminate cubique pur par ébullition sous la pression atmosphérique.

Nous avons d'abord utilisé la chaux solide et une solution de composition approximativement monocalcique obtenue en agitant du ciment fondu avec de l'eau (car nous n'avions

pas alors d'aluminate monocalcique à notre disposition). La quantité de chaux convenable avait été déterminée empiriquement pour une solution de ciment préparée de façon toujours identique. Le produit obtenu répondait bien à la composition de l'aluminate cubique.

Par la suite, nous avons remplacé le ciment fondu par de l'aluminate monocalcique industriel, produit presque pur, de solubilité relativement grande, et la chaux solide par de l'eau de chaux, *réalisant ainsi la préparation de l'aluminate cubique à partir de solutions uniquement*. C'est ce procédé que nous avons utilisé toutes les fois que nous voulions un produit parfaitement pur.

20 gr. d'aluminate monocalcique sont agités pendant trente minutes avec 500 cc. d'eau. On filtre rapidement sur essoreuse pour éviter la carbonatation. (Nous avons trouvé pour une agitation rapide à la température ordinaire une teneur en Al^2O^3 de 1 gr. 6 environ par litre, et un rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ voisin de 1,1).

La solution est alors mélangée avec 500 cc. d'eau de chaux saturée. Il se forme immédiatement un précipité hétérogène constitué de bâtonnets isolés ou groupés en petits sphérolithes irréguliers et d'alumine. En agitant un moment, les reflets soyeux dus aux bâtonnets isolés deviennent très abondants et il apparaît après quelques heures de très nombreux petits hexagones isolés. La composition de la phase *globale* solide est alors voisine de Al^2O^3 . 2,1 CaO. x H^2O , tandis que dans la phase liquide nous avons trouvé 2,7 CaO pour 1 Al^2O^3 .

Si l'on porte à l'ébullition on a une transformation rapide en petits cubes. Après transformation intégrale, la teneur en alumine de la phase liquide a doublé, mais le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ s'est abaissé à 1,6. Il y a donc eu redissolution d'une

partie du précipité : de la chaux et de l'alumine sont repassées en solution. Dans la pratique, nous opérons dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant dont l'extrémité supérieure est fermée pour éviter la carbonatation. Le chauffage est assuré par un bain-marie à saumure saturée. Nous le prolongeons pendant une heure pour être sûr d'avoir une transformation complète et avoir des cristaux d'assez grandes dimensions. Le rendement en aluminat hydraté est de 1 à 2 gr. Voici les résultats de l'analyse de deux échantillons du produit ainsi obtenu, séparé de son eau-mère par filtration à chaud sur essoreuse et lavé quatre fois avec une petite quantité d'eau, puis séché sous vide en présence de P_2O_5 pendant une journée.

	Poids de substance essayée	Poids de Al_2O_3	Poids de CaO	Poids de H_2O (par différ.)	Formule correspondante
	gr.	gr.	gr.	gr.	
I.	0,4520	0,1203	0,2000	0,1317	$Al_2O_3 \cdot 3,02 CaO \cdot 6,20 H_2O$.
II.	0,4680	0,1256	0,2068	0,1356	$Al_2O_3 \cdot 3,00 CaO \cdot 6,12 H_2O$.

Dans les deux cas, la dissolution dans $HCl \frac{N}{10}$ est intégrale en moins de dix minutes à *froid*.

La Planche II donne des microphotographies d'aluminat de THORVALDSON ainsi préparé, qui montrent l'absence de toute impureté.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DISSOLUTION DES ALUMINATES TRICALCIQUES HYDRATÉ CUBIQUE ET ANHYPRE ET DE L'ÉVAPORATION DE LEURS SOLUTIONS

THORVALDSON, GRACE et VIGFUSSON ont indiqué (1) que l'aluminate tricalcique cubique se dissolvait en donnant naissance à des solutions dans lesquelles le rapport molé-

culaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ avait bien la valeur 3.

Ce fait présente une importance capitale, car il indique pour cet aluminate un mécanisme de dissolution tout différent du mécanisme de dissolution des aluminates en aiguilles, en sphérolithes ou en hexagones, étudié par MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (2).

En effet, en dissolvant les cristaux en aiguilles, on constate que le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ dans la solution ne correspond pas à la composition du sel solide et n'atteint même pas 2.

Les cristaux en sphérolithes et en hexagones laissent d'abord dissoudre de la chaux, puis la dissolution se poursuit comme dans le cas précédent.

Les auteurs canadiens n'ont pas consigné dans leur mémoire les résultats numériques détaillés des analyses

(1) TH. THORVALDSON, N. S. GRACE et V. A. VIGFUSSON. *Canadian Journal of Research*, volume I, septembre 1929, n° 3, p. 203.

(2) TRAVERS et SEHNOUTKA, *Ann. Chimie*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 307.

qu'ils ont effectuées sur les solutions de leur aluminat. Ils indiquent seulement que des titrages furent opérés avec $\text{HCl } \frac{\text{N}}{50}$, en présence de phénol-phtaline et de méthyle orange comme indicateurs, sur des solutions préparées à 21, 25, 30 et 40° C. et donnèrent, dans tous les cas, un rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ égal à 3. Ils ajoutent que des déterminations gravimétriques confirmèrent ces résultats.

Étant donné l'intérêt de ce fait, il nous a paru utile de reproduire ces expériences pour rechercher avec quelle approximation il était exact, *car nous avons pu constater l'extrême imprécision du dosage alcalimétrique des solutions d'aluminates, même avec un acide plus concentré* : en particulier le virage du méthyle orange n'est pas net du tout. L'inexactitude de la méthode a été signalée d'ailleurs par différents auteurs et, dernièrement, par KÜHL (1). L'emploi de $\text{HCl } \frac{\text{N}}{50}$ semble bien indiquer que THORVALDSON ne disposait que de quantités limitées de solutions.

Pour effectuer ces essais, nous avons opéré sur de l'aluminat cubique, préparé comme il a été indiqué au chapitre II, à partir d'une solution d'aluminat monocalcique et d'eau de chaux, et qu'on a reconnu pur à l'examen microscopique.

THORVALDSON indique que l'équilibre est long à réaliser. Nous n'avons pas cherché à obtenir des solutions saturées, notre seul but étant d'étudier le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ dans les solutions et la nature des produits qui apparaissent quand on les concentre par évaporation.

(1) KÜHL, THILO et CHI YU, *Zement*, mai 1934, n° 18, p. 252.

Nous indiquerons les résultats de deux essais effectués par nous :

Ne disposant pas de thermostat avec agitation mécanique nous nous sommes contenté de laisser en contact pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps à autre, 1 gr. à 1 gr. 5 d'aluminate cubique avec 1 litre et demi d'eau distillée bouillie.

Les analyses ont été effectuées gravimétriquement sur 1.000 cc. de solution.

I. *Dissolution à 23° C.*

Poids de Al^2O^3 — gr.	Poids de CaO — gr.	Poids total de $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CaO}$ — gr.	Rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ —
0,0735	0,1190	0,1925	2,94

2. *Dissolution à 40° C.*

Poids de Al^2O^3 — gr.	Poids de CaO — gr.	Poids total de $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CaO}$ — gr.	Rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ —
0,0768	0,1240	0,2008	2,94

L'approximation est donc satisfaisante. La dissolution de l'aluminate cubique se fait bien correctement à ces températures.

Notons que THORVALDSON a trouvé comme solubilités à 21° et 40° C. respectivement 0,0246 gr. et 0,0268 gr. de Al^2O^3 . 3 CaO dans 100 cc. et, pour la solution saturée à 24° C., un p_H de 11,00.

La dissolution s'effectuant correctement, il était intéressant de voir si l'évaporation, à des températures où l'aluminate de THORVALDSON est stable, redonnait bien directement l'aluminate initial.

Or nous avons trouvé qu'en évaporant rapidement sous

pression réduite les solutions d'aluminate cubique on obtenait, même à température élevée (50-70°C.), des sphérolithes et des hexagones, c'est-à-dire des aluminates stables seulement à basse température. Nous donnons plus loin, au chapitre VI, une interprétation de ces faits.

Nous avons obtenu les mêmes résultats avec des solutions plus riches, de composition tricalcique également, préparées commodément à *partir d'aluminate tricalcique anhydre*. La préparation de cet aluminate par voie ignée seule est difficile et longue à cause de sa décomposition, avant fusion, en $3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 5 CaO et CaO , ce qui oblige à soumettre le produit ayant subi la fusion à un recuit prolongé à température inférieure à 1.535° C. qui est la température de transition. L'équilibre est long à atteindre et son contrôle délicat. THORVALDSON ayant constaté que la déshydratation de son aluminate par chauffage de deux heures à 1.100° C. ne libère pas de chaux, cette opération constitue un moyen très pratique de préparation de l'aluminate tricalcique anhydre, comme l'a signalé THORVALDSON lui-même, puisque l'aluminate hydraté peut être obtenu facilement sans partir du produit anhydre. La dissolution de l'aluminate anhydre dans l'eau est ensuite extrêmement rapide et donne des solutions répondant bien à la composition tricalcique; *on peut réaliser ainsi des concentrations plus élevées que celle qui correspond à la saturation en aluminate hydraté par suite du maintien en sursaturation de l'hydrate.*

Pour réduire sans inconvénient la durée de cuisson de l'aluminate, nous avons opéré à une température plus élevée quoique inférieure naturellement à la température de transition. Nous avons porté l'aluminate de THORVALDSON, contenu dans un creuset de zircone fondue, au four électrique à induction à 1.350° C. et maintenu cette température pendant une heure.

Nous avons ensuite effectué la dissolution en mettant en contact à 23° C, pendant un quart d'heure, 0,75 gr. d'aluminate avec un litre d'eau bouillie, en agitant constamment.

L'analyse gravimétrique de la solution obtenue, faite sur 500 cc., nous a donné les résultats suivants :

Poids de Al^2O^3 — gr.	Poids de CaO — gr.	Poids total de $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CaO}$ par litre — gr.	Rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ —
0,0951	0,1580	0,5062	3,02

La concentration en aluminat est donc notablement supérieure à celle qui correspondrait à la saturation en aluminat hydraté d'après THORVALDSON. La solution cependant se conserve bien, ce qui montre la facilité avec laquelle l'aluminat cubique reste en sursaturation.

L'évaporation rapide, même à température élevée, de cette solution nous a donné les formes stables à basse température, tout comme l'évaporation à froid.

La microphotographie supérieure de la Planche III montre les cristaux obtenus en évaporant rapidement dans le vide sulfurique-potassique, et à température inférieure à 17° C., une goutte de la solution tricalcique placée sur une lame porte-objet. Par suite du faible grossissement de la photographie, les sphérolithes apparaissent seulement comme des taches sombres : mais l'examen direct avec un plus fort grossissement montre qu'ils sont identiques comme aspect aux « macarons » d'aluminat. Par contre, on distingue bien des bâtonnets réguliers dont la nature est incertaine. Les bords de la préparation sont surtout formés de sphérolithes biréfringents. Au centre, au contraire, on ne trouve que des bâtonnets ne paraissant pas biréfringents et un peu de carbonate de chaux dont on ne peut éviter complètement la formation dans ces conditions.

La composition globale du résidu étant tricalcique, ces bâtonnets doivent être pauvres en chaux.

En résumé : *L'aluminate tricalcique se dissout, aux températures de ces essais, sans subir de décomposition.*

L'évaporation des solutions d'aluminate tricalcique peut donner, même à température relativement élevée, des formes qui ne sont cependant stables qu'à basse température.

L'aluminate cubique reste facilement en sursaturation.

Nous reviendrons plus loin (chap. VI) sur ces faits, sur leur interprétation et sur leurs conséquences.

Remarquons néanmoins dès maintenant que la formation d'aluminate en sphérolithes ou en hexagones par évaporation de la solution d'aluminate cubique constitue un exemple de la transformation inverse de celle qui a été étudiée au chapitre I, transformation qui est d'ailleurs assez inattendue dans le cas de l'évaporation à chaud.

CHAPITRE IV

ÉTUDE COMPARÉE DE L'ACTION DU CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE EN SOLUTION DANS L'ALCOOL ABSOLU A L'ÉBULLITION SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATÉS

Les transformations qui s'opèrent sous l'action de la chaleur et les différences observées dans les mécanismes de passage en solution dans l'eau ne sont pas les seuls faits qui distinguent l'aluminate tricalcique cubique des autres aluminates de calcium hydratés.

L'absence de réactivité de la chaux contenue dans l'aluminate cubique vis-à-vis du chlorhydrate d'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu à l'ébullition le classe aussi nettement à part (1).

L'alcool absolu ne dissout pas sensiblement la chaux ni les aluminates calciques, mais il dissout nombre de sels ammoniacaux anhydres dont le chlorhydrate (solubilité : 0 gr. 6 dans 100 gr. d'alcool à la température ordinaire), et l'expérience montre que la chaux peut déplacer l'alcali quand on la maintient au contact de la solution bouillante.

L'ammoniac a une certaine solubilité dans l'alcool absolu, mais on peut l'en chasser par chauffage et distillation d'une fraction de l'alcool, et rendre ainsi total le déplacement d'ammoniac par la chaux.

Il y a longtemps qu'on a pensé à utiliser cette réaction

(1) A. TRAVERS et Pierre LEDUC, *C. R.*, 198, 1934, p. 828.

en milieu anhydre pour doser la chaux libre dans différents produits, en déterminant la quantité d'ammoniac déplacée.

Le principal obstacle théorique à l'utilisation de ce procédé dans le cas d'un mélange d'aluminates de calcium et de chaux est que la réaction de la chaux sur le sel ammoniacal libère de l'eau :



On peut craindre alors une hydrolyse de l'aluminate avec mise en liberté de chaux réagissant à son tour en donnant naissance à une nouvelle quantité d'eau, et ainsi de suite, avec une accélération croissante. La libération d'ammoniac ne semble donc pas devoir se limiter à celle qui correspondrait à la seule chaux libre.

Dans le cas des aluminates hydratés, on peut de plus envisager une libération d'eau de constitution, par ses derniers, sous l'action de la chaleur, au contact de l'alcool absolu.

L'alcool absolu lui-même contient une certaine quantité d'eau qui, quoique relativement très petite, n'en atteint pas moins pour un volume de 200 cc. quelques dizaines de milligrammes.

Malgré ces considérations qui semblaient *a priori* devoir limiter la portée des enseignements à tirer de l'application de ce procédé aux différentes espèces d'aluminates hydratés, nous avons entrepris cette étude. Et l'expérience nous a montré qu'en la complétant de quelques vérifications appropriées, on pouvait en déduire des indications intéressantes sur la nature intime des différentes espèces d'aluminates.

L'appareil que nous avons utilisé pour ces essais se composait d'un ballon à fond rond de 300 cc. surmonté d'un

petit réfrigérant vertical prolongé par un tube coudé deux fois à angle droit et muni d'un robinet. L'extrémité du tube plongeait dans une liqueur titrée d'acide sulfurique. Le chauffage était assuré par un bain-marie. Pour permettre un chauffage prolongé sans évaporation sensible, la surface de l'eau dans le bain-marie était recouverte d'une couche de paraffine. Une collerette en papier placée entre le ballon et le réfrigérant empêchait l'eau condensée sur la surface externe du réfrigérant de venir au contact du bouchon et de s'infiltrer à la longue dans la ballon.

La substance à essayer, préalablement soumise à un séchage de vingt-quatre heures dans le vide sulfurique-potassique, était introduite dans le ballon (parfaitement sec ainsi que tout le reste de l'appareil) avec quelques grammes de AmCl bien sec et 200 cc. d'alcool absolu. Le réfrigérant étant mis en marche; on portait le contenu du ballon à l'ébullition en laissant s'échapper par le robinet l'air dilaté. Une fois le régime d'équilibre atteint, le chauffage étant bien réglé, on fermait le robinet et on laissait la réaction se poursuivre le temps voulu, en entr'ouvrant seulement de temps à autre le robinet avec précaution pour permettre à l'ammoniac libéré de s'absorber doucement dans l'acide. Le robinet évitait une surveillance constante qui eût été nécessaire sans lui à cause des risques d'absorption brutale. Un peu avant le moment prévu pour la fin de l'opération le réfrigérant était arrêté et le robinet ouvert pour permettre la distillation d'une petite quantité d'alcool. Après refroidissement de l'acide, chauffé par les vapeurs d'alcool condensées, la détermination de l'excès d'acide était faite au moyen de KOH titrée, en présence de méthyle rouge comme indicateur.

La détermination de la chaux totale contenue dans les substances essayées était effectuée en recueillant les produits du traitement, une fois l'opération achevée. Pour

cela, l'alcool restant dans le ballon était chassé par évaporation sous vide. Le résidu, composé de l'aluminate n'ayant pas réagi, de l'alumine et du chlorure de calcium formés, et du chlorhydrate d'ammoniaque en excès, était repris par HCl et l'analyse était ensuite conduite normalement.

⁺
I. *Essai de l'aluminate tricalcique cubique.*

Poids d'aluminate hydraté essayé	Poids total de CaO contenu dans l'essai	Durée totale d'ébullition	Poids total de CaO ayant réagi	% de la chaux totale ayant réagi
gr.	gr.	—	gr.	—
0,503	0,221	5 h.	0,0037	1,7%
		10 h.	0,0059	2,7%

Après essai, les cristaux ne présentent aucune altération.

II. *Essai de l'aluminate en bâtonnets soyeux.*

Poids d'aluminate hydraté essayé	Poids total de CaO contenu dans l'essai	Durée totale d'ébullition	Poids total de CaO ayant réagi	% de la chaux totale ayant réagi
gr.	gr.	—	gr.	—
0,506	0,217	1 h. 1/2	0,176	81 %
		4 h. 1/2	0,205	
		6 h. 1/2	0,209	
		9 h. 1/2	0,211	97 %

III. *Essai de l'aluminate en sphérolithes.*

Poids d'aluminate hydraté essayé	Poids total de CaO contenu dans l'essai	Durée totale d'ébullition	Poids total de CaO ayant réagi	% de la chaux totale ayant réagi
gr.	gr.	—	gr.	—
0,504	0,161	3 h.	0,135	84 %
		5 h. 1/2	0,143	
		12 h.	0,146	

IV. *Essai de l'aluminate en hexagones.*

Poids d'aluminate hydraté essayé	Poids total de CaO contenu dans l'essai	Durée totale d'ébullition	Poids total de CaO ayant réagi	% de la chaux totale ayant réagi
gr.	gr.		gr.	
0,457	0,185	1 h.	0,035	19 %
		2 h.	0,064	35 %
		9 h.	0,146	
		21 h.	0,177	96 %

V. *Essai de l'aluminate en aiguilles.*

Poids d'aluminate hydraté essayé	Poids total de CaO contenu dans l'essai	Durée totale d'ébullition	Poids total de CaO ayant réagi	% de la chaux totale ayant réagi
gr.	gr.		gr.	
0,537	0,182	1 h. 1/2	0,048	26 %
		4 h. 1/2	0,094	52 %
		9 h.	0,157	86 %
		12 h.	0,170	

L'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'aluminate cubique dans ces conditions est donc presque nulle, au contraire de ce qui se passe pour les autres espèces.

Pour vérifier que la non-réactivité de la chaux contenue dans l'aluminate cubique n'était pas due tout simplement à sa teneur plus faible en eau, nous avons refait un essai sur cet aluminate en présence d'une quantité d'eau au moins égale à celle qui était contenue dans le plus riche en eau des aluminates essayés, soit environ 250 mgr. Pour cela, aux 200 cc. d'alcool absolu on a ajouté 25 cc. d'un mélange de 200 cc. d'alcool absolu et 2 gr. d'eau. Dans ces

conditions, les résultats ne sont pas sensiblement changés et l'attaque est encore extrêmement réduite. La *résistance de l'aluminate cubique vis-à-vis du chlorhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique à l'ébullition est donc bien spécifique.*

CHAPITRE V

CHAUX HYDRATÉE CRISTALLISÉE EN SPHÉROLITHES ET EN BATONNETS

La chaux hydratée cristallise dans le système hexagonal ou dans le système rhomboédrique.

On obtient facilement des cristaux se présentant au microscope sous la forme de gros rhomboèdres très biréfringents, ou sous la forme de grands prismes hexagonaux, également très biréfringents.

En évaporant de l'eau de chaux pure sous pression réduite à 35-40° C., MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (1) ont pu faire déposer de la chaux cristallisée en plaques d'apparence hexagonale, tout à fait identiques comme aspect à celles de l'aluminate en hexagones. Ceci les avait conduits à penser que dans cet aluminat, très riche en chaux, celle-ci imposait son système cristallin, tandis que dans l'aluminat en sphérolithes, moins riche en chaux, le système était au contraire imposé par l'aluminat tricalcique contenu, les cristaux allongés qui constituent les sphérolithes pouvant être regardés comme de courtes aiguilles.

Mais nous avons pu préparer, dans des conditions un peu particulières, de la chaux hydratée se présentant sous la forme de cristaux allongés groupés en sphérolithes tout

(1) TRAVERS et SEHNOUTKA, *Ann. Chim.*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 299.

à fait analogues comme aspect aux sphérolithes d'aluminate, et aussi sous la forme de bâtonnets isolés, irréguliers, comparables aux bâtonnets d'aluminate, et présentant comme eux des reflets soyeux par agitation dans leur eau-mère.

Cela vient confirmer la première partie de l'hypothèse indiquée plus haut, et montre qu'elle ne doit pas être limitée à l'aluminate en hexagones.

I. Préparation des sphérolithes.

Nous avons utilisé une dissolution de chaux dans la glycérine, préparée de la façon suivante :

15 gr. de carbonate de calcium pur précipité sont calcinés au moufle jusqu'à décarbonatation complète. La chaux obtenue, qui est très divisée, est introduite, après refroidissement à l'abri du gaz carbonique, dans 200 cc. de glycérine ordinaire, et délayée convenablement. On ajoute ensuite par petites fractions et en agitant 200 cc. d'eau. La température s'élève très sensiblement par suite de l'hydratation et de la dissolution de la chaux. L'aspect laiteux disparaît graduellement et l'on a finalement, après un court moment d'agitation pour parachever la dissolution, un liquide aussi limpide que la glycérine initiale. On étend alors à 500 cc. avec de l'eau. La conservation de cette solution est bonne.

40 cc. de la solution ainsi préparée, sont dilués à 200 cc. et l'on porte au bain-marie à 65-70° C. Il apparaît après quelques minutes un précipité d'aspect nettement cristallin qui se dépose rapidement. Ce précipité est constitué de sphérolithes purs, de belles dimensions, et que montre la Planche IV sous deux grossissements différents permettant de juger l'un de l'homogénéité de la préparation et l'autre de la disposition rayonnée des cristaux.

Pour analyser ce précipité, nous l'avons laissé déposer et nous avons éliminé par décantation toute l'eau-mère possible. On a ensuite filtré sur une petite essoreuse à l'abri de CO^2 et lavé, d'abord à l'eau, quatre fois, puis à l'alcool. On n'élimine pas ainsi rigoureusement toute l'eau-mère qui est assez visqueuse à cause de la glycérine, mais des lavages trop abondants amènent une redissolution de la chaux qui se traduit par une altération des cristaux. Ainsi lavé, le produit obtenu, séché douze heures dans le vide sulfurique après évaporation de l'alcool, a une teneur en chaux qui répond à celle de la chaux hydratée avec une approximation suffisante pour exclure l'hypothèse d'une combinaison de la glycérine et de la chaux. On a effectué le dosage alcalimétriquement par dissolution dans $\text{HCl } \frac{\text{N}}{5}$ en excès et titrage en retour par $\text{KOH } \frac{\text{N}}{5}$ en présence d'hélianthine comme indicateur.

Poids de substance essayée	Poids de $\text{Ca}(\text{OH})^2$ déduit du dosage
—	—
gr.	gr.
0,187	0,173

On a trouvé un peu de glycérine par la réaction sur le périodate de sodium décrite par M. MALAPRADE (1).

La composition, quand les lavages sont plus abondants, se rapproche davantage de $\text{Ca}(\text{OH})^2$, mais les cristaux sont altérés, comme nous l'avons dit.

La microphotographie inférieure de la Planche III montre des sphérolithes de chaux accolés à des hexagones de chaux. On observe souvent le même aspect avec les aluminates.

(1) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, t. I, p. 850.

II. Préparation des bâtonnets soyeux.

Dans le mélange de 25 cc. d'eau et 25 cc. d'alcool à 95°, on fait tomber, en agitant, 25 cc. de la solution de chaux dans la glycérine définie plus haut. Il se produit une précipitation *immédiate* de petits bâtonnets isolés, très biréfringents. La préparation présente des reflets soyeux extrêmement intenses. Le précipité est donc tout à fait comparable comme aspect à l'aluminate en bâtonnets soyeux de LE CHATELIER.

Nous ne donnons pas de microphotographie de ces cristaux car nous n'avons pu en obtenir de satisfaisante : un grossissement moyen ne fait rien ressortir nettement, et un fort grossissement donne, malgré les efforts de mise au point, une image déformée où ils apparaissent comme des filaments (L'aluminate soyeux est aussi difficile à photographier).

Pour analyser le précipité, nous avons filtré sur essoreuse, lavé quatre fois à l'eau, puis à l'alcool, et séché en maintenant pendant une journée dans le vide sur acide sulfurique et potasse après évaporation de l'alcool. L'analyse, effectuée alcalimétriquement comme pour les sphérolithes, a donné le résultat suivant :

Poids de substance essayée	Poids de Ca(OH)^2 déduit du dosage
—	—
gr.	gr.
0,233	0,214

Pour souligner encore les analogies avec les aluminates, remarquons que :

La chaux en hexagones est obtenue, comme l'aluminate, par précipitation lente.

La chaux en sphérolithes est obtenue, comme l'aluminate, par précipitation assez rapide.

La chaux en bâtonnets soyeux est obtenue, comme l'aluminate, par précipitation brutale.

Les tentatives effectuées pour obtenir de la chaux cristallisée en aiguilles isolées analogues à l'aluminate (en réduisant la vitesse de précipitation par la chaleur, soit par diminution de la concentration, soit par addition de glycérine qui augmente la viscosité du milieu, soit en élevant moins la température) n'ont pas abouti au résultat cherché.

Mais dans certains cas, la longueur et la finesse des cristaux qui composent les sphérolithes les rapprochent beaucoup des aiguilles.

De l'absence d'un résultat positif, on ne peut pas conclure que ce n'est pas la chaux qui donne la forme cristalline dans l'aluminate en aiguilles. Les conditions de précipitation de cet aluminate sont très strictes; il peut en être de même des conditions d'obtention de la chaux en aiguilles si elle existe.

CHAPITRE VI

HYPOTHÈSES SUR LA CONSTITUTION DES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATÉS

Nous avons vu que sous l'influence de la chaleur les aluminates en bâtonnets soyeux, en sphérolithes, en hexagones et en aiguilles se transforment en aluminat tricalcique cubique qui apparaît comme seul stable à température élevée, et cette transformation, bien que plus facile à réaliser pour les aluminates très riches en chaux, n'est pas sous la dépendance étroite du p_{H} , qui conditionne au contraire l'obtention des différentes espèces à basse température.

L'aluminat cubique est le seul qui se dissout sans subir de décomposition. Pour les aluminates, étudiés par M. SEHNOUTKA, on a un mécanisme de dissolution complexe où apparaît une relation avec l'aluminat monocalcique.

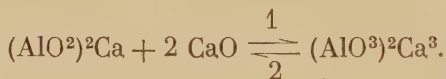
L'action du chlorhydrate d'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu à l'ébullition distingue également l'aluminat cubique qui présente vis-à-vis de ce réactif une résistance spécifique.

Ces faits nous ont amené à penser (1) que l'aluminat de THORVALDSON ne dérivait pas du même acide aluminique que les autres. Nous le rattachons au triacide de formule $\text{Al}(\text{OH})^3$ (2) (acide orthoaluminique), qui serait

(1) *C. R.*, 198, 1934, p. 828.

(2) Analogue à l'acide orthoborique BO^3H^3 .

stable à température élevée, et nous considérons au contraire les autres aluminates, y compris l'aluminate en aiguilles, comme des sels basiques du monoacide AlO^2H (acide métaaluminique) (1), stable à basse température et moins fort que le premier. C'est-à-dire que nous assignons à l'aluminate cubique la formule définie $(\text{AlO}^3)^2\text{Ca}^3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et aux autres aluminates hydratés la formule générale $\text{Ca}(\text{OH})^2 \cdot n(\text{AlO}^2)^2\text{Ca} \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Pour ces derniers, la chaux, prédominante, imposerait sa forme cristalline (solutions solides d'aluminate monocalcique hydraté dans la chaux hydratée). Nous admettons de plus qu'il existe, en solution aqueuse, un équilibre entre les deux sels, et par suite entre leurs anions :



et que cet équilibre est déplacé dans le sens (1) par une élévation de la température. Remarquons tout de suite qu'une élévation du p_{H} du milieu doit entraîner un déplacement de l'équilibre dans le sens (1), parce qu'un déplacement dans ce sens entraîne une diminution du nombre des ions OH^- par suite de la diminution de la chaux non combinée et de la formation d'un sel moins hydrolysé.

Cet ensemble d'hypothèses, bien qu'en apparence paradoxal puisqu'il rattache les aluminates les plus riches en chaux à l'acide métaaluminique qui n'a qu'une fonction acide, rend assez bien compte des faits observés.

La force relativement grande de l'acide orthoaluminique et sa tribasicité expliquent :

1° Que l'aluminate cubique se dissolve en donnant naissance à une solution qui a la composition du sel.

(1) Analogue à l'acide métaborique BO^2H .

2° Qu'il résiste à l'action du chlorhydrate d'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu à l'ébullition.

En effet ce corps est formé d'un seul individu chimique et exempt de chaux libre. En présence d'alcool absolu, son hydrolyse est pratiquement nulle.

La monobasicité et la faiblesse de l'acide métaalumine dont dérivent les aluminates que nous appelons basiques, et leur nature de solutions solides expliquent :

1° Leurs compositions très variables, pour la plupart.

2° La relation étroite de leur teneur en chaux avec le p_H du milieu.

3° Le mécanisme de leur dissolution dans l'eau et la réactivité de la totalité de la chaux qu'ils contiennent vis-à-vis du chlorhydrate d'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu à l'ébullition,

En effet ils sont constitués de deux corps distincts, hydroxyde de calcium et aluminat de calcium hydraté, se dissolvant séparément et réagissant tous deux sur NH_4Cl .

Le déplacement de l'équilibre dans le sens (1) sous l'action de la chaleur ou sous l'action d'une élévation du p_H rend compte de la transformation des aluminates basiques en aluminat tricalcique cubique à température élevée, et explique aussi que cette transformation soit d'autant plus facile que la teneur en chaux est plus forte.

Nous allons essayer, à la lumière de cette théorie, d'expliquer une série de phénomènes.

Applications de la théorie précédente.

1° Évolution des solutions d'aluminat monocalcique à basse température.

On obtient facilement des solutions de composition sensiblement monocalcique en agitant de l'aluminat mono-

calciqne anhydre ou du ciment fondu avec de l'eau.

L'aluminate monocalcique est relativement très soluble, et fortement hydrolysé.

Si la solution est très diluée, le p_{H} n'est pas très élevé (< 11) et la solution s'hydrolyse simplement : abandonnée à elle-même un temps suffisant, elle laisse déposer de l'alumine;

corrélativement le rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ dans

la solution augmente et le p_{H} monte un peu.

Si la solution est plus concentrée, tout en restant monocalcique (ce qu'on réalise en agitant beaucoup d'aluminate monocalcique anhydre avec peu d'eau et en filtrant après un temps court), le p_{H} de la solution est élevé, mais il y a encore hydrolyse et précipitation d'alumine avec aug-

mentation corrélative du rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ dans

la solution. Par suite de cette hydrolyse, le p_{H} atteint une valeur suffisante (voisine de 11,4) pour que l'aluminate monocalcique non décomposé soit insolubilisé. Mais la chaux est elle-même insolubilisée par l'aluminate en solution. De sorte qu'il y a précipitation *simultanée* d'aluminate monocalcique hydraté et de chaux hydratée, sous forme d'aluminate basique. Cette précipitation d'aluminate basi-

que tend à s'opposer à l'accroissement du rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$

dans la solution et à l'élévation du p_{H} résultant de la précipitation d'alumine.

L'ensemble des réactions qui ont lieu quand on met en contact à *basse température* de l'aluminate monocalcique anhydre avec de l'eau se ramène d'une part à l'hydratation de l'aluminate et d'autre part à son hydrolyse; les produits de la réaction sont donc uniquement les suivants : aluminate monocalcique hydraté, chaux hydratée et alumine.

Ce qui précède explique l'impossibilité de précipiter de l'aluminate monocalcique hydraté pur.

Au contraire, avec les aluminates alcalins, on n'a pas de sels basiques à cause de la très grande solubilité de la base.

2° *Impossibilité de définir une solubilité dans l'eau pour les aluminates basiques.*

Cette conception de la constitution des aluminates basiques entraîne qu'on ne peut définir, à proprement parler, une solubilité pour ces composés puisqu'ils ne sont pas formés d'un individu chimique unique. Mis en présence d'eau, les éléments constitutifs de la solution solide se dissolvent *séparément* et pas forcément dans la proportion du sel solide. Pour que l'aluminate soit en équilibre avec la phase liquide, il faut que ses constituants le soient aussi, c'est-à-dire que les teneurs en aluminate et chaux de celle-ci soient convenables, ce qui correspond en général à

un rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ très différent de celui de l'aluminate

solide, comme le montre l'examen de la composition des eaux-mères des différentes formes d'aluminates basiques. Si la phase solution au contact de laquelle se trouve l'aluminate n'a pas la composition convenable, la nature du solide se modifie comme l'ont montré les essais de MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (1).

3° *Stabilité des solutions d'aluminate de THORVALDSON.*

L'aluminate de THORVALDSON, constitué d'un seul individu chimique se dissout en donnant naissance à des solutions qui ont la composition du sel solide, comme nous l'avons déjà vu (chap. III).. On peut donc en déterminer

(1) A. TRAVERS et J. SEHNOUTKA, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 304 et suiv.

la solubilité dans l'eau. Dans ces solutions se trouvent cependant en équilibre, d'après nos conceptions, d'une part, l'aluminate tricalcique et d'autre part l'aluminate monocalcique et la chaux. La saturation en aluminate de THORVALDSON correspond à une concentration telle que le p_H est insuffisant pour qu'il y ait précipitation d'aluminate basique, même à froid. Le seul phénomène qui peut intervenir est l'hydrolyse, mais les solutions se conservent bien malgré le p_H peu élevé, car la quantité d'alumine est faible en valeur absolue, et faible par rapport à la quantité de chaux ($p_H = 11,00$ pour la solution saturée à 21° C. qui contient 0,0246 de $Al_2O_3 \cdot 3 CaO$ dans 100 cc, d'après THORVALDSON) (1).

*4° Hydratation de l'aluminate tricalcique anhydre
à basse température.*

L'hydratation dans l'eau à température inférieure à 21° C. a donné à THORVALDSON (2) des lamelles hexagonales, des sphérolithes et des aiguilles. Contrairement à l'opinion de cet auteur qui considère ces corps comme des hydrates de l'aluminate tricalcique, nous pensons qu'il s'agissait d'aluminates basiques. L'obtention d'aluminate basique, en partant d'aluminate tricalcique anhydre s'expliquerait alors par l'existence en solution d'un équilibre entre les anions ortho et méta aluminiques et par le fait de la stabilité exclusive des sels basiques à basse température.

L'aluminate tricalcique anhydre se dissolvant *très rapidement en donnant naissance à des solutions sursaturées* par rapport à la solubilité de l'aluminate hydraté cubique,

(1) Th. THORVALDSON, N. S. GRACE et V. A. VIGFUSSON. *Canadian Journal of Research*. Volume I, septembre 1929, n° 3, p. 203.

(2) Th. THORVALDSON, N. S. GRACE et V. A. VIGFUSSON. *Canadian Journal of Research*, volume I, septembre 1929, n° 3, p. 205.

le p_{π} de ces solutions arrive ainsi à dépasser 11 et à atteindre les valeurs pour lesquelles précipitent les aluminates basiques.

Objections à la théorie proposée.

Certains faits, cependant, paraissent au premier abord en opposition avec les hypothèses que nous avons émises.

1^o Nous avons vu au chapitre III que l'évaporation à température relativement élevée (50-70° C.) des solutions ayant la composition du tricalcique peut donner des aluminates basiques. Cela s'explique par la *facilité avec laquelle l'aluminate cubique reste en sursaturation*. En évaporant, on dépasse la concentration correspondant à la saturation en aluminate de THORVALDSON, sans que celui-ci précipite, et l'on atteint les conditions de concentration en Ca(OH)^2 et aluminate monocalcique requises pour la précipitation d'aluminates basiques. Toutefois nous savons que dans les conditions indiquées, il y a transformation progressive en aluminate cubique. La nature du précipité obtenu est déterminée par le p_{π} au moment de la précipitation.

Une évaporation suffisamment lente pour que la sursaturation soit supprimée permettrait de précipiter directement de l'aluminate cubique. On en trouve la preuve dans le fait signalé plus haut que, dans la préparation de l'aluminate en hexagones par évaporation sous pression réduite à 40-60° C. d'une solution de nitrate d'aluminium additionnée d'eau de chaux dans des proportions convenables, on constate souvent la présence d'aluminate cubique à côté des hexagones si l'évaporation est effectuée trop lentement (vide insuffisant) et à température trop élevée. *Nous avons indiqué à ce propos, que la persistance d'un faux équilibre seul permettait d'utiliser ce procédé de préparation des hexagones.*

Le mélange à température élevée de solutions d'alumi-

nate monocalcique et d'eau de chaux, ou de solutions de nitrate d'aluminium et d'eau de chaux, devrait donner directement l'aluminate cubique. Il n'en est généralement pas ainsi, toujours à cause d'un faux équilibre, et l'on tombe sur des aluminates basiques qui peuvent se transformer ultérieurement en aluminate cubique par maintien à la température où s'est effectuée la précipitation.

La transformation en hexagones de l'aluminate en aiguilles par chauffage dans un peu de son eau-mère (chap. I) est encore une manifestation du maintien en sursaturation de l'aluminate tricalcique hydraté; on passe d'abord à une nouvelle forme instable, celle que commande l'augmentation du p_H du milieu.

2° Une autre objection à la théorie que nous proposons paraît tenir dans le fait de la constance de composition observée par MM. TRAVERS et SEHNOUTKA pour l'aluminate en aiguilles isolées qu'ils ont étudié, composition qui correspond à $Al_2O_3 \cdot 3 CaO \cdot x H_2O$ et qui pouvait le faire regarder comme un aluminate tricalcique vrai. Mais cet aluminate s'apparente nettement par ses propriétés aux aluminates basiques. Il ne nous semble pas qu'on puisse être surpris de sa composition brute : l'hypothèse de la solution solide n'exclut *a priori* aucune valeur particulière pour le rapport des quantités des constituants et il n'est pas étonnant que ce rapport ait une valeur très sensiblement constante, quand les conditions de préparation sont elles-mêmes très étroites, comme c'est le cas pour cet aluminate.

D'ailleurs, M. LEFOL (1) qui a étudié la déshydratation de cet aluminate en fonction de la température n'a pas constaté l'existence d'un palier correspondant à l'hexahydrate.

(1) J. LEFOL, *C. R.*, 197, 1933, p. 920.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DU SULFOALUMINATE DE CALCIUM HYDRATÉ

Dans le cadre des hypothèses que nous avons émises sur la constitution des aluminates de calcium hydratés, nous nous sommes demandé si le sulfoaluminate devait être rattaché au groupe des aluminates que nous avons appelés basiques ou à l'aluminate tricalcique vrai.

Si l'on s'en tenait uniquement à considérer sa composition, on le regarderait comme un produit d'addition de l'aluminate tricalcique hydraté, puisque les auteurs sont généralement d'accord pour lui donner la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot n \text{SO}_4\text{Ca} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, les divergences d'opinions portant seulement sur le nombre des molécules de sulfate de chaux à lui attribuer.

Cependant, l'analogie de forme incite à le rapprocher de l'aluminate en aiguilles que nous classons, malgré sa composition, dans le groupe des aluminates basiques dérivant de l'acide métaaluminique.

De plus, MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (1), en agitant à froid 5 gr. de sulfoaluminate avec 1 litre d'eau, ont observé l'apparition de rhomboédres de chaux. Comme, d'autre part, il ne s'est pas formé d'alumine libre, puisqu'en renouvelant l'eau on arrive à faire passer intégralement le produit en solution, il est logique d'admettre que la dissolution s'est faite, comme pour les aluminates

(1) M. TRAVERS et SEHNOUTKA, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 329.

basiques, sous la forme d'aluminate monocalcique et de chaux.

Dans les expériences que nous avons faites pour essayer d'éclairer la question, nous trouvons d'autres arguments en faveur du rattachement du sulfoaluminate au groupe des aluminates dérivant de l'acide métaaluminique.

Nous avons d'abord étudié l'action d'une élévation de température et l'action du chlorhydrate d'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu à l'ébullition, comme nous l'avions fait pour les aluminates (première Partie, chap. I et IV).

Action de la chaleur.

La décomposition du sulfoaluminate au sein de son eau-mère sous l'action de la chaleur a été constatée, dès 40° C., par CANDLOT, LE CHATELIER, et KÜHL et ALBERT (1)

Opérant sur le sel séparé de son eau-mère et placé dans une très petite quantité d'eau pure, nous n'avons pas trouvé d'altération sensible des cristaux après trois heures de chauffage au bain-marie à 100° C. A 150° C., à l'autoclave, nous avons trouvé une transformation rapide en hexagones bien formés et en gros bâtons de sulfate de chaux. En moins d'une demi-heure, la disparition des fines aiguilles de sulfoaluminate est complète. En prolongeant le chauffage, nous avons constaté que les hexagones disparaissaient à leur tour en donnant des cubes et des débris provenant de l'hydrolyse. Les choses sont donc tout à fait comparables à ce qu'on observe avec l'aluminate en aiguilles. La quantité d'eau étant faible, elle se sature rapidement. Le p_{H} atteint une valeur élevée; on passe aux hexagones, ce qui s'opère rapidement par suite de la température élevée. La formation d'hexagones n'est possible

(1) A. KÜHL et Albert, *Zement*, 12, 279, 1923.

que grâce à un faux équilibre, et ceux-ci donnent à leur tour l'aluminate cubique stable à chaud. Le passage à la forme cubique étant lent, le phénomène d'hydrolyse intervient considérablement. L'emploi d'eau pure à la place d'eau-mère comme phase liquide permet de dire que la formation des cubes qui apparaissent n'est pas due simplement à l'action de la chaleur sur l'eau-mère, mais bien à une transformation des aiguilles initiales.

L'aluminate contenu dans le sulfoaluminate est donc susceptible de subir une transformation en aluminate cubique sous l'action de la chaleur.

Action du chlorhydrate d'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu à l'ébullition.

Les conditions de cet essai ont été les mêmes que pour les aluminates.

Poids de substance essayée	Poids total de CaO non combinée à SO^3	Durée totale d'ébullition	Poids total de CaO ayant réagi	% de la chaux totale ayant réagi
gr.	gr.		gr.	
0,503	0,092	1 h.	0,023	25 %
		7 h.	0,092	100 %

Ainsi la chaux non combinée à SO^3 réagit sur NH^4Cl .

Ces deux essais fournissent des indications qui sont donc bien dans le sens que nous avons indiqué.

Nous avons vu (Première Partie, chap. VI) que la transformation de l'aluminate tricalcique cubique en aluminate basique par simple agitation avec de l'eau à basse température n'était pas réalisable parce que la solution saturée de cet aluminate n'avait pas un p_H suffisant. En effet, le p_H de la solution saturée d'aluminate cubique est, d'après THORVALDSON, de 11,00, valeur notablement inférieure à

celles — déterminées par MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (1) — qui correspondent à la précipitation des différents aluminates basiques.

Mais le sulfoaluminate commence à précipiter au voisinage de $p_H = 11$. Effectivement, si on agite à froid de l'aluminate *cubique* avec une solution de sulfate de chaux, on obtient du sulfoaluminate. Ainsi, en agitant, à température constamment inférieure à 21° C., 0 gr. 75 d'aluminate de THORVALDSON avec 550 cc. d'une solution saturée de sulfate de chaux (quantité supérieure à celle qui correspondrait à 3 SO_4Ca pour 1 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) et 200 cc. d'eau (pour éviter la précipitation de sulfate de chaux, dont la solubilité est diminuée par la présence des ions Ca^{++}), nous avons constaté l'apparition d'aiguilles après une journée d'agitation. La disparition des cubes a été complète après plusieurs jours. La phase solide était alors constituée de grandes aiguilles isolées, pures, un peu moins fines que celle qu'on obtient par une précipitation lente à partir d'une solution diluée de sulfate d'aluminium et d'eau de chaux en quantité convenable. L'analyse de ces aiguilles nous a donné un rapport moléculaire $\frac{\text{SO}_4\text{Ca}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ égal à 2,75.

La transformation est lente, probablement par suite de la faible vitesse de dissolution de l'aluminate cubique et du faible p_H du milieu qui entraîne une précipitation lente du sulfoaluminate. C'est à cette lenteur de la précipitation qu'on doit d'avoir de belles aiguilles isolées. La vitesse de transformation est d'autant plus grande que la température est plus élevée (tout en restant inférieure à 21° C.), le jeu des équilibres étant accéléré. Si au filtrat on ajoute de l'eau de chaux par petites fractions, on a une nouvelle précipitation d'aiguilles insolubilisées par le relèvement

(1) A. TRAVERS et J. SEHNOUTKA, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 289.

du p_n . Si l'on admet avec nous que le sulfoaluminate s'apparente à l'acide métaaluminique, la possibilité de cette transformation constitue une nouvelle preuve de la réversibilité de la réaction :



D'après les idées que nous avons énoncées, la formation de sulfoaluminate à partir des cubes doit être impossible à température élevée, puisqu'elle suppose le passage de l'aluminate tricalcique à l'aluminate monocalcique stable seulement à basse température. Ne disposant pas de thermostat avec agitation mécanique, nous nous sommes contenté de placer l'aluminate cubique en contact très prolongé avec la solution de sulfate de chaux, dans un thermostat à 40° C., en agitant de temps à autre. Après plusieurs mois à cette température, nous n'avons pas trouvé trace d'aiguilles à côté des cubes. L'absence d'agitation continue n'est évidemment pas favorable à l'établissement des équilibres, mais elle est en partie compensée par la durée de l'épreuve et l'influence accélératrice de l'élévation de la température. Il serait intéressant pour l'étude de l'équilibre des deux acides, de reprendre l'expérience avec agitation continue et de déterminer la température maxima à laquelle la transformation peut s'opérer.

Au contraire, si on mélange, *après les avoir portées séparément à 40° C.*, une solution de sulfate d'aluminium à 5 gr. de $(\text{SO}_4)^3\text{Al} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ par litre et de l'eau de chaux dans des proportions qui donnent à froid des aiguilles de sulfoaluminate, on constate encore la formation de ce sel, alors qu'il est instable à cette température; il devrait précipiter de l'aluminate cubique, étant donné que la concentration en aluminate du mélange dépasse la solubilité de l'hexahydrate.

L'explication de cette anomalie est encore la production de faux équilibres : l'aluminate tricalcique reste en sursaturation, et c'est le sulfoaluminate qui précipite, pour évoluer ensuite très lentement vers la forme stable à chaud.

De l'ensemble de ces essais, nous concluons que, malgré sa composition, la sulfoaluminate s'apparente à l'acide métaaluminique.

TROISIÈME PARTIE

CARBOALUMINATE DE CALCIUM HYDRATÉ

Outre les sulfo et chloro aluminates de calcium hydratés qui ont fait l'objet de nombreuses recherches, il existe, d'après M^{lle} FORET, des nitro, bromo, iodo, sélénio et chromo aluminates (1).

Nous avons trouvé que le carbonate de calcium pouvait entrer aussi dans le réseau cristallin des aluminates basiques hydratés, *sans modifier leur aspect au microscope*.

Nous allons rapporter de façon détaillée les expériences qui nous ont permis de constater ce fait et en tirer quelques conséquences.

La méthode de préparation de l'aluminate en aiguilles décrite par MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (2) consiste à mélanger 1.000 cc. d'une solution d'aluminate de potassium à 5 gr. de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ par litre, avec 1.000 cc. d'une solution de nitrate de calcium à 4,7 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ par litre et une quantité d'eau de chaux correspondant à $\frac{1}{5}$ de molécule de CaO pour 1 molécule de Al_2O_3 .

En opérant ainsi, nous avons constaté que le rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ dans le produit obtenu atteignait parfois des valeurs notablement supérieures à 3, bien que le produit analysé fût constitué, dans tous les cas, de fines

(1) M^{lle} J. FORET, *C. R.*, **191**, 1930, p. 52-3 et 711-3; **193**, 1931, p. 23-5.

(2) A. TRAVERS et J. SEHNOUTKA, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 285.

aiguilles isolées très nettes, exemptes de toute trace de cristaux isolés de carbonate de calcium (ces derniers se présentent habituellement dans les précipités qu'ils souillent sous la forme de grains irréguliers *très biréfringents* et par cela même facilement reconnaissables à côté des aiguilles faiblement biréfringentes); par ailleurs, la recherche de l'ion nitrique nous avait donné des résultats négatifs.

Mais c'est surtout en utilisant comme solution d'aluminate de potassium, *non plus une solution préparée à partir d'aluminate cristallisé*, mais la liqueur, filtrée et convenablement diluée (voir plus loin), provenant de l'attaque de l'aluminium par la potasse, que les valeurs trouvées pour

le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ se sont montrées supérieures à 3. Nous

avons essayé ce mode opératoire pour éviter d'isoler l'aluminate de potassium cristallisé, ce qui nécessite la concentration à très faible volume, par évaporation à température assez basse, de la liqueur d'attaque (d'autre part, après la cristallisation, qui est longue, la séparation du produit cristallisé d'avec le liquide restant, sirupeux et très caustique, est également difficile). En opérant l'attaque de l'aluminium en copeaux avec une solution à 50 gr. de potasse pure Merck par litre, on arrive à réaliser

une liqueur dans laquelle le rapport moléculaire $\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$

est voisin de 1,1. Si l'on essaie d'abaisser ce rapport en prolongeant le contact avec un excès d'aluminium, en laissant la température s'élever fortement, la solution s'hydrolyse et il apparaît sur les parois du récipient où se fait l'attaque un *dépôt adhérent d'alumine cristallisée*. Une fois la précipitation amorcée, l'hydrolyse se poursuit rapidement en présence des germes d'alumine et compense largement la dissolution de nouvelles quantités d'alumi-

nium, de sorte que la saturation de l'alcali libre ne progresse pas. Aussi limitons-nous le contact avec l'excès d'aluminium à l'apparition d'une pellicule d'alumine sur les parois. La solution était alors filtrée rapidement et étendue à dix fois environ son volume, car à sa concentration initiale elle donne très vite un abondant dépôt adhérent d'alumine. La solution ainsi étendue est relativement stable. Elle était analysée pour déterminer la dilution à lui donner ultérieurement pour réaliser une concentration en Al_2O_3 correspondant à 5 gr. d'aluminate cristallisé par litre.

La quantité d'eau de chaux à ajouter, en plus de la solution de nitrate de calcium, pour avoir une précipitation d'aiguilles pures, était déterminée par un essai préalable, car elle est naturellement fonction de l'excès d'alcali dans la solution d'aluminate. Cet excès, d'ailleurs, ne doit pas être trop élevé pour permettre de maintenir le p_{H} dans les limites convenant à la précipitation d'aiguilles pures.

En opérant ainsi, nous avons constaté qu'il se produisait, au moment du mélange de la solution d'aluminate de potassium avec la solution de nitrate de calcium et l'eau de chaux, un trouble persistant que nous séparions, après une demi-heure environ, par filtration rapide sur une essoreuse de grandes dimensions. Nous n'avons pas déterminé la nature de ce trouble, d'ailleurs trop faible pour permettre une analyse, et qui se présente sur le filtre comme une pâte visqueuse que l'examen microscopique ne permet pas d'identifier.

De cette façon, nous avons obtenu des précipités d'aiguilles parfaitement pures, *légèrement* biréfringentes et tout à fait analogues comme aspect aux aiguilles de composition tricalcique obtenues par MM. TRAVERS et SEHNOUTKA. De plus, le p_{H} du milieu était comparable à celui que demande la précipitation de cet aluminate.

Cependant, la composition de ces aiguilles correspondait à un rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ très variable suivant les préparations, par exemple : 3,75; 5,67; 5,34; 3,79.

Envisageant successivement toutes les hypothèses possibles pour expliquer des teneurs aussi élevées en chaux, nous avons d'abord rejeté la possibilité de la présence, dans les précipités analysés, d'une impureté juxtaposée aux aiguilles, étant donné le contrôle microscopique rigoureux auquel les produits essayés avaient été soumis, dans leur eau-mère avant filtration, et après filtration et lavage (on s'assurait ainsi qu'il n'y avait pas eu d'altération du précipité pendant ces opérations).

L'hypothèse de la présence de nitrate chimiquement fixé n'était pas à rejeter *a priori* puisqu'on a signalé l'existence de nitroaluminate, *quoique dans des conditions nettement différentes*.

Mais la recherche de l'ion nitrique par la réaction sensible de PICCINI nous avait donné des résultats négatifs, ce qui démontrait en même temps que l'élimination de l'eau-mère était bien correcte. D'ailleurs, une élimination imparfaite de l'eau-mère n'aurait pu, étant donnée sa composition, que diminuer la teneur en chaux.

L'hypothèse de la présence de carbonate de calcium avait été rejetée parce que nous ne pensions pas qu'il pût exister dans le précipité analysé sous une forme dissimulée à l'examen microscopique, surtout à la dose indiquée par le pourcentage en CaO.

Nous avons cru un moment que nous nous trouvions en présence d'un aluminate très riche en chaux, obtenu par suite de conditions particulières échappant à notre contrôle. Mais, opérant sur les mêmes solutions d'aluminate de potassium, nous avons constaté que si l'on augmentait légè-

rement la quantité d'eau de chaux — tout en conservant les mêmes proportions d'aluminate de potassium et de nitrate de calcium — de façon à avoir une précipitation de sphérolithes au lieu d'aiguilles, le rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ retombait à la valeur courante pour les sphérolithes :

3,72 et 3,75, par exemple, pour deux essais effectués. Les conditions étant très voisines, la forte teneur en chaux apparaissait comme spécifique de la forme en aiguilles, ce qui était paradoxal, étant donnés les travaux antérieurs de MM. TRAVERS et SEHNOUTKA.

Devant ces résultats, nous avons renoncé à considérer l'absence de toute autre forme cristalline à côté des aiguilles comme un critérium absolu de l'absence de carbonate, et nous avons effectué des dosages de CO^2 .

La méthode choisie a été celle qui consiste à déplacer l'acide carbonique par un acide fixe et à entraîner le gaz, par un courant d'air débarrassé de CO^2 , dans une série de petits laveurs contenant de la potasse titrée où l'ion carbonique est ensuite dosé alcalimétriquement par la méthode de WINCKLER (précipitation de l'ion carbonique par addition d'une solution de chlorure de baryum en excès, et détermination de la potasse en excès par titrage

à l'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$ introduit goutte à goutte et en agitant, jusqu'à décoloration de la phénolphthaléine).

Ces essais nous ont fait voir que les précipités d'aiguilles apparemment pures — obtenues ainsi qu'il a été dit sans passer par l'intermédiaire de l'aluminate de potassium cristallisé — pouvaient contenir des proportions importantes de carbonate, comme le montrent les analyses suivantes, effectuées sur des produits séchés longtemps dans le vide sur acide sulfurique et potasse.

Poids de substance essayée	Poids de Al_2O_3	Poids de CaO totale	Poids de CO_3Ca	Poids de H_2O (par différence)
gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
I 0,6916	0,0995	0,2924	0,2369	0,0631
II 0,6240	0,0881	0,2633	0,2150	0,0576

Formule
correspondante

I Al_2O_3 . 2,91 CaO . 2,43 CO_3Ca . 3,59 H_2O

II Al_2O_3 . 2,95 CaO . 2,49 CO_3Ca . 3,70 H_2O

La Planche V donne deux microphotographies, effectuées précisément sur l'un des précipités dont nous venons de donner les analyses, et qui montrent la netteté parfaite des cristaux.

L'origine du CO_2 contenu dans ces aiguilles est double :

1^o Tandis que l'aluminate de potassium cristallisé n'en contient que des traces, la liqueur d'attaque de l'aluminium en contient davantage, puisqu'elle renferme la totalité du carbonate de la potasse utilisée — qui est toujours un peu carbonatée — tandis que la cristallisation de l'aluminate permet d'en éliminer une partie.

2^o L'eau distillée non dégazée employée à la préparation des solutions contient également du gaz carbonique, et une teneur de 10 mgr. de CO_2 par litre n'est pas exceptionnelle.

Étant donnée la *très faible* quantité de précipité obtenue par rapport au poids d'aluminate employé et par rapport au volume des solutions, les poids de carbonate trouvés dans ces précipités ont leur justification.

Nous avons également trouvé du CO_2 en proportion importante, quoique généralement moindre, dans des précipités constitués uniquement d'aiguilles et obtenus à partir d'eau de chaux et de solution *concentrées* de nitrate d'aluminium. L'apport de carbonate se fait dans ce cas

presque uniquement par l'eau de chaux. Celle-ci, bien que parfaitement limpide, contient des traces de CO^3Ca malgré la faible solubilité de ce corps, encore diminuée par la présence des ions Ca^{++} de la chaux libre contenue dans la solution.

Voici les conditions de ces expériences : Dans de l'eau de chaux saturée, on verse rapidement une quantité de solution de nitrate d'aluminium (à 100 gr. de $(\text{NO}^3)^3 \text{Al}$.

9 H^2O par litre) telle que le rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$

dans le mélange soit sensiblement égal à 4,15 et on agite immédiatement pour homogénéiser. Il reste en suspension un léger trouble persistant, dont nous n'avons pas déterminé la nature, et qu'on élimine en filtrant rapidement sur essoreuse. Après quelques heures, il commence à précipiter des aiguilles isolées. On recueille le précipité après une journée. La quantité de produit obtenu est *extrêmement* faible et il faut opérer sur une quinzaine de litres d'eau de chaux si l'on veut en avoir suffisamment pour pouvoir en faire l'analyse avec une précision satisfaisante.

Dans une série d'essais ayant fourni des aiguilles isolées parfaitement nettes, nous avons trouvé des rapports molé-

culaires $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ variant de 1,23 à 1,40.

Les expériences que nous venons de rapporter montrent que *l'aluminate en aiguilles peut entraîner le carbonate dans des solutions qui n'en renferment que des quantités infimes, et la proportion de carbonate dans les précipités d'aiguilles peut dépasser 2 molécules de CO^3Ca pour 1 molécule de Al^2O^3 sans qu'il en résulte une modification d'aspect des cristaux.*

Sur ce point, le rapprochement s'impose avec le sulfo-aluminate en aiguilles.

L'interprétation la plus naturelle — avant un examen

aux rayons X — est que le carbonate et le sulfate entrent à l'intérieur de la maille du réseau comme ils le font pour les zéolithes. M. LAFUMA a déjà donné d'ailleurs cette interprétation pour le sulfoaluminate (1).

La forme en aiguilles n'est pas la seule forme d'aluminate pour laquelle on puisse trouver du carbonate dissimulé à l'examen microscopique à côté de l'aluminate : nous avons en effet trouvé du CO_2 dans des sphérolithes préparés en partant d'eau de chaux et de solutions diluées de nitrate d'aluminium. Mais la teneur en carbonate est moindre et ceci s'explique par le fait que les quantités de précipités obtenues par rapport aux volumes de solutions employées pour les préparer sont beaucoup plus élevées dans le cas des sphérolithes que dans le cas des aiguilles : pour une même quantité de carbonate contenu dans le milieu de précipitation, la teneur en carbonate du précipité doit être d'autant plus faible que le poids de précipité est plus fort. C'est là l'explication d'un fait que nous avons rapporté plus haut : partant des mêmes solutions d'aluminate de potassium (contenant un peu de carbonate) et de nitrate de chaux, et les mélangeant avec de l'eau de chaux, nous

avons observé une chute du rapport moléculaire $\frac{\text{CaO totale}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$

dans les précipités formés quand, toutes les autres conditions restant inchangées, on élevait légèrement la proportion d'eau de chaux pour avoir des sphérolithes au lieu d'aiguilles; la quantité de précipité augmentant beaucoup, la proportion de carbonate dans celui-ci diminuait de même,

et donc aussi le rapport $\frac{\text{CaO totale}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

Par contre, nous n'avons jamais trouvé dans la teneur

(1) H. LAFUMA, *Rev. Mat. Construct.*, 1931, 1, 45; *Ibid.*, 1931, 485; *Ibid.*, 1932, 1.

en chaux de l'aluminat cubique d'anomalie pouvant faire supposer la présence d'un sel étranger enfermé dans la maille. En particulier, nous avons vérifié l'absence rigoureuse de sulfate dans de l'aluminat cubique conservé pendant plusieurs mois au sein d'une solution de sulfate de chaux à la température de 38°-40° C. (à basse température, il y a fixation de sulfate mais avec formation de sulfoaluminat en aiguilles que nous rattachons au groupe des aluminates basiques).

La propriété de fixer des sels de calcium nous paraît par suite spécifique des aluminates basiques, que nous considérons, rappelons-le, comme des solutions solides de chaux hydratée et d'aluminat monocalcique hydraté.

Présence simultanée du carbonate et du sulfate dans les précipités d'aiguilles.

On peut trouver à la fois du carbonate et du sulfate de calcium dans des précipités constitués uniquement d'aiguilles. C'est ainsi que le sulfoaluminat peut contenir du carbonate dissimulé à l'examen microscopique.

Nous avons remarqué que la composition du sulfoaluminat obtenu à partir de solutions diluées de sulfate d'aluminium et d'eau de chaux correspondait à un rapport

moléculaire $\frac{\text{CaO non combiné à SO}^3}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ assez variable, mais

très généralement supérieur à 3. De même, pour le sulfoaluminat formé en agitant, à la température ordinaire, de l'aluminat de THORVALDSON avec une solution de sulfate de chaux jusqu'à transformation intégrale en aiguilles, nous avons trouvé, pour trois essais, des compositions correspondant aux formules suivantes :

Al ² O ³ .	3,08	CaO.	2,85	SO ⁴ Ca.	x	H ² O.
Al ² O ³ .	3,30	CaO.	2,95	SO ⁴ Ca.	x	H ² O.
Al ² O ³ .	3,07	CaO.	2,76	SO ⁴ Ca.	x	H ² O.

Nous avons pensé qu'il y avait lieu de rechercher le carbonate aussi bien dans ces aiguilles que dans celles d'aluminate, et voici les résultats de deux essais effectués sur des aiguilles isolées, parfaitement nettes, obtenues en ajoutant une quantité convenable d'eau de chaux à une solution à 1 gr. de $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$. 18 H_2O par litre.

	Rapport moléculaire $\frac{\text{CaO totale}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$	Rapport moléculaire $\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$	Rapport moléculaire $\frac{\text{CO}^3\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$
I	6,04	2,85	0,14
II	6,13	2,86	0,26

Formule correspondante

I	Al^2O^3 .	3,05	CaO .	2,85	SO^4Ca .	0,14	CO^3Ca .	x	H_2O .
II	Al^2O^3 .	3,01	CaO .	2,86	SO^4Ca .	0,26	CO^3Ca .	x	H_2O .

(La détermination du carbonate a été faite sur une prise d'essai particulière, car on utilisait l'acide sulfurique pour déplacer l'acide carbonique.)

L'analyse d'un composé renfermant dans de telles proportions l'alumine, la chaux et l'acide sulfurique n'est pas aussi simple qu'on pourrait l'imaginer, et appelle les remarques suivantes :

Remarques importantes sur l'analyse du sulfoaluminate.

1^o Le précipité d'alumine entraîne l'ion calcium et l'ion sulfurique quand ceux-ci sont en grandes quantités, comme c'est le cas ici, et il est difficile de les éliminer complètement par lavage. Le mieux est d'effectuer une double précipitation de l'alumine.

2^o En présence d'une grande quantité d'ions calcium, la précipitation de l'ion sulfurique à l'état de sulfate de baryum donne des résultats trop faibles par suite de l'en-

traînement de sulfate de chaux (1) dont le poids moléculaire est beaucoup plus faible que celui du sulfate de baryum. Nous avons constaté que, dans le cas d'une solution saturée de sulfate de chaux, même en effectuant la précipitation à l'ébullition (après avoir acidifié légèrement par l'acide chlorhydrique) et avec une solution diluée et chaude de chlorure de baryum ajoutée goutte à goutte, *l'erreur peut atteindre 5 %*. L'élimination préalable de la majeure partie de la chaux peut se faire, ainsi que l'indique TREADWELL, sous forme de carbonate, par addition de carbonate d'ammoniaque en milieu ammoniacal.

3° Une erreur relative donnée dans la détermination de la chaux totale entraîne une erreur sensiblement double pour la valeur du rapport $\frac{\text{CaO non combinée à SO}^3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$,

puisque la chaux non combinée à l'acide sulfurique représente — approximativement — la moitié seulement de la chaux totale, et qu'on la calcule par différence, après dosage de l'ion sulfurique.

De l'ensemble de ces constatations, nous concluons que toutes les fois qu'on opère la précipitation d'aluminates basiques en milieu très dilué (comme c'est le cas lorsqu'on veut obtenir des produits bien cristallisés), on peut s'attendre à trouver du carbonate au sein des cristaux quand le milieu de précipitation en contient, même de *très* petites quantités.

(1) Le sulfate de chaux précipité à l'ébullition peut être $\text{SO}^*\text{Ca}, 0,5\text{H}_2\text{O}$ isomorphe de SO^*Ba .

QUATRIÈME PARTIE

ESSAIS DE DOSAGE DES ALUMINATES PAR FIXATION DE SULFATE DE CHAUX

Les solutions de sulfate de chaux réagissant sur les aluminates calciques en donnant du sulfoaluminate insoluble dans un milieu de p_H élevé, on a depuis longtemps pensé à utiliser cette réaction soit pour établir la présence d'aluminates dans les ciments, soit même pour les doser.

MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (1) ont constaté qu'en traitant une solution d'aluminate alcalin ou calcique par un excès de sulfate de chaux et de chaux (c'est-à-dire plus de 3 molécules de SO_4Ca et de 3 molécules de CaO pour 1 de Al_2O_3), on arrive à précipiter *intégralement* l'alumine sous forme de sulfoaluminate de forme caractéristique (fines aiguilles isolées ou groupées en houppes). En traitant de cette façon divers ciments, c'est seulement dans le cas du ciment fondu qu'ils ont pu observer l'apparition d'aiguilles de sulfoaluminate.

Antérieurement, DEVAL (2) avait trouvé que le ciment Portland fixait beaucoup plus de sulfate de chaux que n'en demandait la formation du sulfoaluminate. On a attribué ce fait à la formation de la combinaison $4 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 9 CaO \cdot 7 SO_4Ca$ (3). Toutefois, MM. TRAVERS et SEHNOUTKA n'ont pas obtenu de composé cristallisé nouveau en traitant du silicoaluminate de sodium par le

(1) A. TRAVERS et J. SEHNOUTKA, *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. XIII (mars 1930), p. 326 et suiv.

(2) DEVAL, *Bull. Soc. Encour.*, 2, 96, 784, 1901.

(3) LAFUMA, *Recherches sur les aluminates*, p. 36.

sulfate de chaux et l'existence d'un sulfosilicoaluminate paraît douteuse.

Nous avons repris l'étude de l'application de la fixation du sulfate de chaux au dosage des aluminates dans les produits hydrauliques.

L'une des principales difficultés théoriques tient à l'incertitude qui existe sur la valeur du rapport moléculaire $\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ dans le sulfoaluminate qui prend naissance. En effet, les résultats de très nombreuses études effectuées sur la question sont contradictoires. Pour certains auteurs, on aurait 2,5 molécules de SO^4Ca pour 1 de Al^2O^3 , pour d'autres 3. LERCH, ASHTON et BOGUE (1) ont même étudié un sulfoaluminate contenant une molécule de SO^4Ca et formé d'un mélange de fines aiguilles groupées en petits sphérolithes, et de lamelles hexagonales; mais ce corps ne se formerait qu'en présence d'une quantité faible de sulfate de chaux et d'un gros excès de chaux.

A la suite d'essais effectués avec un contrôle microscopique rigoureux, MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (2) ont attribué au sulfoaluminate de calcium hydraté cristallisé en longues aiguilles et obtenu à partir des solutions diluées de ses composants, la formule $\text{Al}^2\text{O}^3. 3 \text{ CaO}. 2,5 \text{ SO}^4\text{Ca}. 30 \text{ H}^2\text{O}$ qui est, à l'eau près, celle qu'a donnée CANDLOT, et ils expliquent le fait qu'on trouve parfois 3 molécules de SO^4Ca par l'entraînement de celui-ci quand on opère en milieu trop concentré.

Dans les nombreuses préparations que nous avons faites, nous avons toujours trouvé un nombre de molécules de sulfate de chaux plus grand que 2,5 mais inférieur à 3.

(1) W. LERCH, F. W. ASHTON et R. H. BOGUE, *Bureau of standards Research, paper*, n° 54, 1929.

(2) A. TRAVERS et SEHNOUTKA, *Ann. de Chim.*, 10^e série t. XIII (mars 1930), p. 332.

Nous opérons cependant en milieu dilué et les produits obtenus se présentaient bien à l'examen microscopique sous forme de fines aiguilles isolées parfaitement nettes.

Cette variabilité d'ailleurs se conçoit fort bien, avec l'hypothèse de la nature zéolithique du sulfoaluminate (1).

Pour permettre une transformation aussi rapide et complète que possible de l'aluminate, il y a évidemment avantage à opérer sur des produits réduits à un état de division très grand : aussi, dans nos essais, avons-nous toujours préalablement fait passer au tamis 280 les substances à essayer. De plus, nous avons ajouté de petits fragments de verre à arêtes coupantes : l'agitation avec ces fragments coupants disloque rapidement les agglomérats qui se forment quand on introduit la substance dans le liquide; elle détermine une usure des particules de la substance à faire réagir et remet constamment à nu leur surface.

La solubilité du sulfate de chaux étant fortement diminuée en présence de chaux (1,6 gr. par litre au lieu de 2 gr. environ), on a toujours dilué convenablement la solution réagissante pour éviter la précipitation de cristaux de sulfate de chaux par la chaux ou l'aluminate calcique entrant en solution.

La séparation de la phase liquide contenant le sulfate de chaux non fixé était effectuée par filtration sur essoreuse, et le résidu sur le filtre était lavé plusieurs fois avec de l'eau de chaux saturée (dans laquelle le sulfoaluminate est insoluble).

I. Essais sur l'aluminate monocalcique.

Nous avons d'abord essayé la fixation du sulfate de chaux sur un aluminate monocalcique industriel préparé à haute

(1) LAFUMA, *Rev. Mat. Construct.*, 1931, 1, 45; *ibid.*, 1931, 485; *ibid.*, 1932, 1.

température et relativement pur. La fraction de ce produit passant au tamis 280 laissait un résidu inattaqué par l'acide sulfurique aux fumées blanches de 1 à 2 % : pour la partie soluble dans les acides, la teneur en Al^2O^3 était de 60,0 % et le rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ égal à 1,03.

Pour former et insolubiliser le sulfoaluminate, il faut fournir un appoint considérable de chaux.

Nous avons constaté que si on agitait l'aluminate monocalcique avec une solution de sulfate de chaux et de l'eau de chaux en quantités au moins suffisantes pour former le sulfoaluminate à 3 molécules de SO^4Ca , la fixation était lente. Ainsi en agitant 0 gr. 17 d'aluminate avec 250 cc. d'une solution saturée de sulfate de chaux et 250 cc. d'eau de chaux saturée, nous avons trouvé des appauvrissements en sulfate de chaux de la phase liquide correspondant à des rapports moléculaires $\frac{\text{SO}^4\text{Ca fixé}}{\text{Al}^2\text{O}^3 \text{ en essai}}$ ne dépassant pas 1,15 après une journée d'agitation et 2,23 après trois journées d'agitation.

La lenteur de la fixation du sulfate peut, semble-t-il, s'expliquer par la formation — en présence de l'excès de chaux qui donne un p_{H} très élevé — d'aluminate basique qui réagit ensuite lentement sur la solution. En effet, si l'on agite quelque temps de l'aluminate monocalcique solide avec une solution de sulfate de chaux additionnée d'eau de chaux, on observe l'apparition, à la surface des grains d'aluminate, de petits cristaux qui ressemblent à ceux qui constituent les sphérolithes d'aluminate obtenus par précipitation en milieu de p_{H} élevé.

Pour éviter d'avoir initialement un p_{H} très élevé, on peut ajouter l'eau de chaux par petites fractions après un certain temps d'agitation avec la solution de sulfate

de chaux seule. La précipitation de sulfoaluminate commence déjà avant l'addition de chaux, qui la rend totale sans que le p_H atteigne jamais une valeur trop élevée. Ainsi, en agitant pendant une journée 0 gr. 17 d'aluminate monocalcique solide avec 250 cc. d'une solution saturée de sulfate de chaux et une petite quantité d'eau, et en ajoutant 250 cc. d'eau de chaux par fractions de 50 cc. espacées d'heure en heure au début de la deuxième et dernière journée d'agitation, nous avons trouvé une fixation correspondant à 2,6-2,75 mol. de SO^4Ca pour 1 mol. de Al^2O^3 contenue dans l'aluminate en essai.

II. Essais sur le ciment fondu.

Les résultats ont été comparables à ceux que nous avons obtenus avec l'aluminate monocalcique (compte tenu de la teneur plus faible en Al^2O^3 : 42,3 %), ce qui est naturel puisque, d'après SOLACOLU (1), toute l'alumine contenue dans les ciments fondus de compositions normales se trouve sous forme d'aluminate monocalcique.

Les chiffres de fixation dans de nombreux essais effectués dans les mêmes conditions que pour l'aluminate monocalcique — avec addition de chaux le deuxième jour seulement — correspondaient à un rapport moléculaire

SO^4Ca fixé
 Al^2O^3 en essai

compris entre 2,5 et 2,7.

III. Application au dosage de l'aluminate dans le clinker de Portland.

La micrographie et l'analyse aux rayons X ont permis de reconnaître l'aluminate tricalcique dans certains clinkers.

(1) SOLACOLU, *Mitteilungen aus der Zem. techn. Inst. Berlin*, 31, 1932, p. 72 et suiv.

L'alumine peut en outre se trouver sous forme d'une combinaison ternaire, la Brownmillerite $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4 \text{CaO}$ (1).

L'analyse aux rayons X est en défaut quand la teneur en aluminat tricalcique est inférieure à 6 % environ (2).

Bien que l'aluminat tricalcique ait une solubilité élevée et une grande vitesse de dissolution, quand on agite du clinker avec de l'eau, la quantité d'alumine qu'on trouve en solution est extrêmement faible. Ainsi, en agitant pendant 5 minutes 40 gr. de clinker finement pulvérisé avec 500 cc. d'eau et en filtrant rapidement sur essoreuse, nous n'avons trouvé dans le filtrat que 8 mgr de Al^2O^3 , tandis que la quantité de CaO atteignait 277 mgr.

En réduisant la quantité de clinker à 5 gr. nous avons trouvé, dans les mêmes conditions, 9 mgr. de Al^2O^3 et 97 mgr. de CaO. En réduisant la durée d'agitation à deux minutes, pour 5 gr. de clinker et 500 cc. d'eau comme précédemment, la quantité de Al^2O^3 trouvée a été de 12 mgr. tandis qu'on a encore 97 mgr. de CaO. Dans cette dernière expérience, en reprenant le résidu sur filtre et l'agitant à nouveau, pendant cinq minutes, avec 500 cc. d'eau, nous avons trouvé dans la nouvelle solution 1 mgr. 1/2 de Al^2O^3 seulement et 93 mgr. de CaO.

La faible teneur en alumine peut s'expliquer à l'aide des hypothèses énoncées dans la Première Partie de ce travail. La rapide dissolution de la chaux (libre ou provenant du silicate), mise en évidence par les essais précédents, détermine la reprécipitation presque instantanée de l'aluminat tricalcique sous forme d'aluminat basique au fur et à mesure de son passage en solution. (En opérant

(1) BROWNMILLER et BOGUE Portl., *Cement Assoc. at Bur. of St. paper*, n° 13, 1928.

(2) BROWNMILLER et BOGUE Portl., *Cement. Assoc. Fellowship at Bur. of St. paper*, n° 24, 1930, 253.

non plus sur le clinker, mais sur le ciment fini, c'est-à-dire sur un produit contenant en plus du sulfate de chaux, on ne trouve également que des traces d'alumine en solution) (1).

Les essais de fixation du sulfate de chaux que nous avons effectués nous ont donné des résultats plus voisins de la vérité probable.

DEVAL (2) en mettant en contact de l'aluminate tricalcique (finement broyé et hydraté à 100° C.) avec une solution de sulfate de chaux dans l'eau de chaux a trouvé après six mois une composition correspondant à 3 SO^4Ca pour 1 Al^2O^3 .

Nous avons indiqué précédemment qu'en agitant à froid pendant plusieurs jours de l'aluminate tricalcique hydraté cubique — dont la dissolution est lente — avec une solution de sulfate de chaux, nous avons observé une transformation intégrale de la phase solide en aiguilles isolées contenant de 2,76 à 2,93 mol. de SO^4Ca pour 1 mol. de Al^2O^3 et que l'addition d'une petite quantité d'eau de chaux au filtrat provoquait une nouvelle et abondante précipitation d'aiguilles.

Mais dans le cas du clinker qui cède très vite de la chaux en quantité importante au milieu liquide, la précipitation du sulfoaluminate formé doit être extrêmement rapide; la valeur du rapport moléculaire $\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ dans le produit formé est encore plus incertaine, et l'examen microscopique ne permet pas d'observer la nature des cristaux formés par suite de la présence d'autres produits qui les masquent.

(1) LE CHATELIER, *Rech. sur la const. des matériaux hydrauliques*, Paris, 1904, p. 70.

(2) DEVAL, *Soc. Enc. Ind. Nat.*, 2, 819, 1897.

Dans deux essais où nous avons agité pendant 36 heures 5 gr. de clinker passé au tamis 280 avec 350 cc. d'une solution saturée de sulfate de chaux, 250 cc. d'eau et des fragments de verre, les appauvrissements de la phase liquide en SO^4Ca , très voisins dans les deux essais, correspondaient à 3,3 % de Al^2O^3 (par rapport au poids de clinker en essai) en admettant un rapport $\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ égal à 2,5, et à 2,75 % en admettant un rapport égal à 3, alors que la teneur en Al^2O^3 total du clinker atteignait 5,9 %.

Le clinker essayé contenait également 2,5 % de Fe^2O^3 ; or, d'après SOLACOLU (1) qui a étudié aux rayons X la constitution des clinkers, l'alumine se combinerait d'abord à l'oxyde ferrique pour donner la Brownmillerite $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4 \text{CaO}$ et l'excès seul d'alumine serait sous forme d'aluminate tricalcique. Nous ne connaissons pas la façon dont la Brownmillerite se comporte vis-à-vis des solutions de sulfate de chaux et de chaux. Mais si l'on admet que ce composé n'intervient pas dans la fixation du sulfate, le chiffre maximum de Al^2O^3 pouvant être sous une forme capable de donner du sulfoaluminate se réduit à 4,5 %.

Nous avons constaté que le degré de finesse du produit essayé influait considérablement sur la fixation du sulfate de chaux. L'emploi de broyeurs spéciaux donnant une pulvérisation très poussée permettrait probablement d'élever les chiffres trouvés car on n'est pas sûr, dans le cas de grains assez gros, que l'aluminate placé au cœur parvient bien au contact de la solution réagissante.

Cette méthode chimique ne rend évidemment pas compte de la nature de l'aluminate.

(1) SOLACOLU, *Mitteil. aus der Zem. techn. Inst. Berlin*, 31, 1932, 13.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous pouvons résumer ainsi les principaux résultats des recherches exposées dans notre travail :

1° Il y a deux catégories d'aluminates de calcium hydratés correspondant à des acides aluminiques différents.

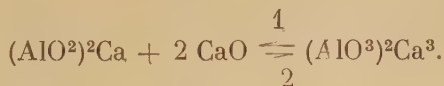
2° A l'acide métaaluminique AlO^2H correspondent les aluminates en bâtonnets soyeux, en sphérolithes, en hexagones et en aiguilles.

Ces formes sont des solutions solides d'aluminate monocalcique hydraté dans la chaux hydratée. Nous les appelons pour cela *aluminates basiques*.

La teneur en chaux de ces aluminates est variable et généralement comprise entre 2 et 3 $\text{Ca}(\text{OH})^2$ pour 1 Al^2O^3 . $\text{CaO} \cdot x\text{H}^2\text{O}$.

3° A l'acide orthoaluminique $\text{Al}(\text{OH})^3$ correspond l'aluminate cubique de THORVALDSON qui seul est un *aluminate tricalcique vrai*.

4° Dans les solutions contenant de l'alumine et de la chaux, les deux aluminates (monocalcique et tricalcique) et la chaux sont en équilibre suivant la réaction :



L'acide $\text{Al}(\text{OH})^3$ est moins faible que l'acide AlO^2H , et $(\text{AlO}^3)^2\text{Ca}^3$ est moins hydrolysé que $(\text{AlO}^2)^2\text{Ca}$.

Une élévation du p_{H} du milieu entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens (1), de même qu'une élévation de la température.

5° Les vues précédentes expliquent les propriétés des aluminates et notamment les faits suivants :

a) La composition et la stabilité à basse température des aluminates basiques dépendent étroitement du p_{H} du milieu de précipitation et de conservation;

b) Les aluminates basiques passent en solution sous forme d'aluminate monocalcique et de chaux, tandis que l'aluminate de THORVALDSON se dissout sans changement de composition.

c) Les aluminates évoluent sous l'action des changements de température : aux basses températures, la forme stable est la forme basique; aux températures élevées, c'est la forme tricalcique vraie qui est stable.

d) La totalité de la chaux contenue dans les aluminates basiques réagit sur le chlorhydrate d'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu à l'ébullition. L'aluminate tricalcique vrai présente au contraire une non-réactivité spécifique.

De *faux équilibres* sont les causes de faits qui ne sont qu'en apparence en opposition avec les vues précédentes.

6° Dans la maille du réseau des *aluminatés basiques* peuvent se fixer certains sels de calcium et notamment le carbonate. Les produits formés, qu'on a rapprochés des zéolithes, ont des formes cristallines qui ne diffèrent pas de celles des aluminates.

La nature zéolithique du sulfoaluminate rend difficile l'application de la formation de ce sel au *dosage* des aluminates dans les produits hydrauliques.

APPENDICE

Alumine hydratée cristallisée Al(OH)^3 .

La Planche VI montre, sous des grossissements différents, des cristaux d'alumine hydratée, de composition correspondant à la formule Al(OH)^3 , et préparés de la façon suivante :

A une solution de potasse à 50 gr. par litre on ajoute par petites fractions des copeaux d'aluminium jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cesse pratiquement. On filtre immédiatement la liqueur obtenue et on la porte à l'ébullition qu'on prolonge pendant plusieurs heures : sous l'action de l'élévation de température, il se produit rapidement un dépôt d'alumine en grains très fins mélangés de petits cristaux en bâtonnets. Par contact prolongé avec le liquide bouillant *dont le p_n est extrêmement élevé*, les bâtonnets se développent, en se groupant parfois, et finalement tout le précipité se trouve sous la forme que représentent les microphotographies données.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	Pages 9
------------------------	------------

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. — Évolution des aluminates de calcium hydratés sous l'action de la chaleur.	15
CHAPITRE II. — Procédés pratiques de préparation de l'aluminate tricalcique cubique hydraté.	29
CHAPITRE III. — Dissolution des aluminates tricalciques anhydre et hydraté cubique et évaporation des solutions	35
CHAPITRE IV. — Étude comparée de l'action du chlorhydrate d'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu à l'ébullition sur les aluminates de calcium hydratés	41
CHAPITRE V. — Chaux hydratée cristallisée en sphérolithes et en bâtonnets	47
CHAPITRE VI. — Hypothèses sur la constitution des aluminates de calcium hydratés.	53

DEUXIÈME PARTIE

Étude de la constitution du sulfoaluminate de calcium hydraté.	63
--	----

TROISIÈME PARTIE

Carboaluminate de calcium hydraté.	71
--	----

QUATRIÈME PARTIE

Essais de dosage des aluminates par fixation de sulfate de chaux	85
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.	93
APPENDICE : Alumine hydratée cristallisée $\text{Al}(\text{OH})^3$	95

DEUXIÈME THÈSE

POUVOIR ROTATOIRE DES DÉRIVÉS
ALLÈNIQUES

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 12 décembre 1934.

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,

CORNUBERT.

PROPOSÉ D'IMPRIMER :

Nancy, le 12 décembre 1934.

Le Président de Thèse,

A. TRAVERS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

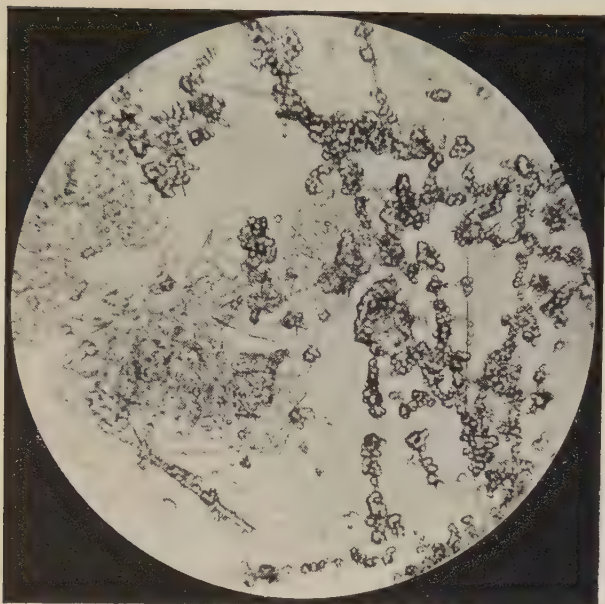
Nancy, le 13 décembre 1934.

Le Recteur de l'Académie,

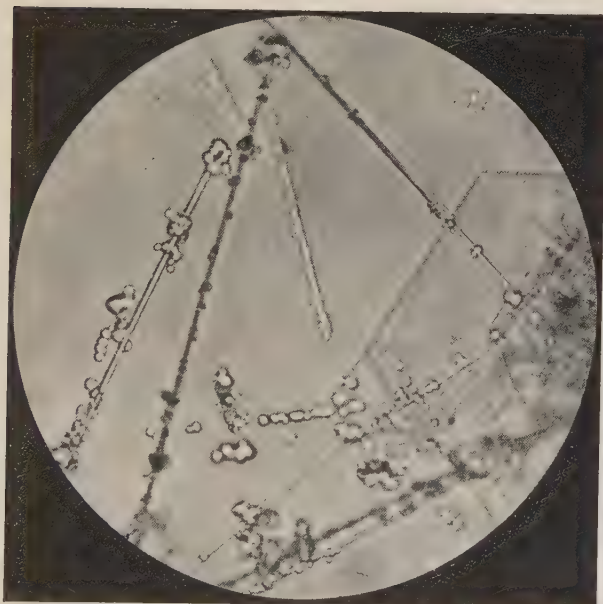
L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

PLANCHE I



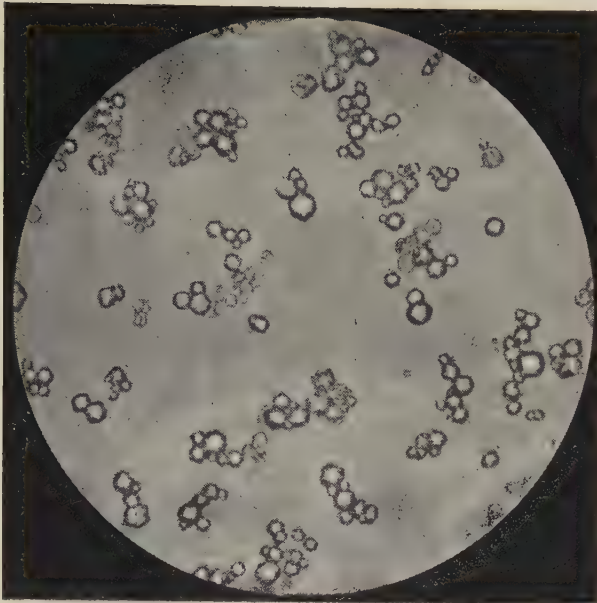
Grossissement 860.



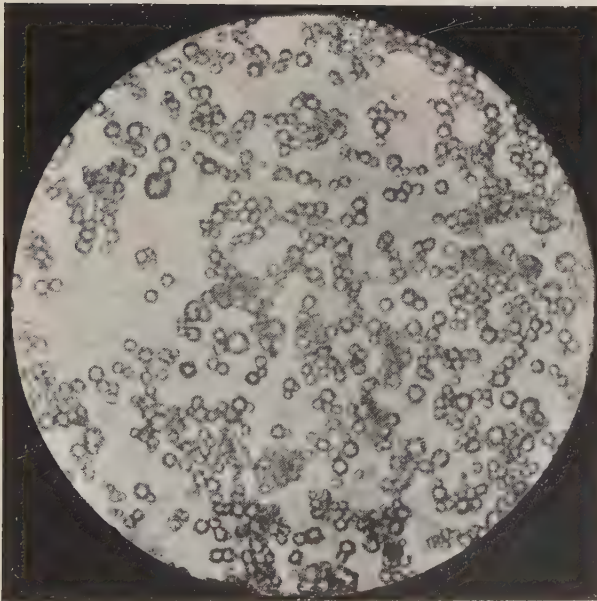
Grossissement 960.

Aiguilles d'aluminate en décomposition.

PLANCHE II



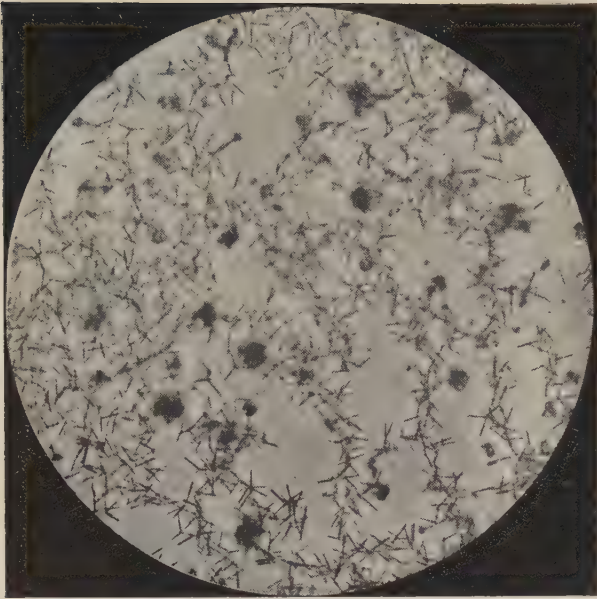
Grossissement 960.



Grossissement 960.

Aluminate de THORVALDSON.

PLANCHE III



Grossissement 960.

Cristaux en sphérolithes et en bâtonnets
obtenus par évaporation à basse température d'une goutte
de solution d'aluminate tricalcique.



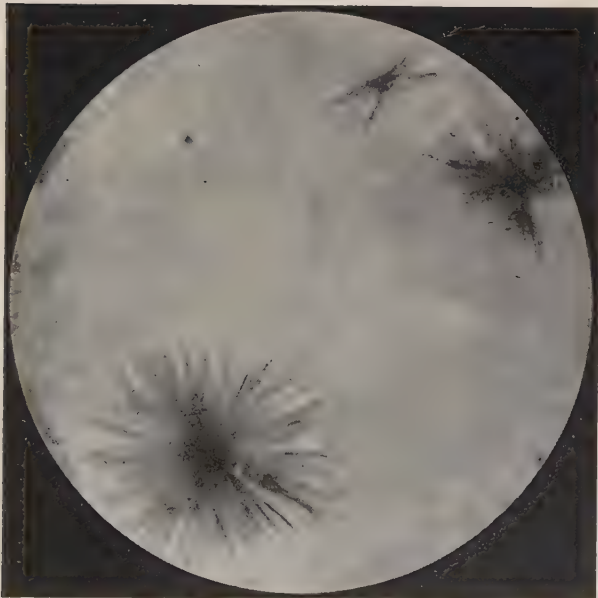
Grossissement 960.

Chaux hydratée.
Cristaux en hexagones et en sphérolithes accolés.

PLANCHE IV



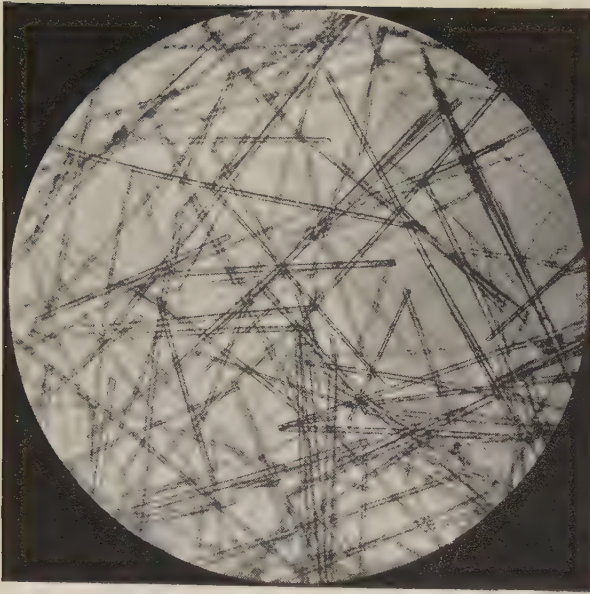
Grossissement 560.



Grossissement 960.

Chaux hydratée.
Cristaux en sphérolithes.

PLANCHE V



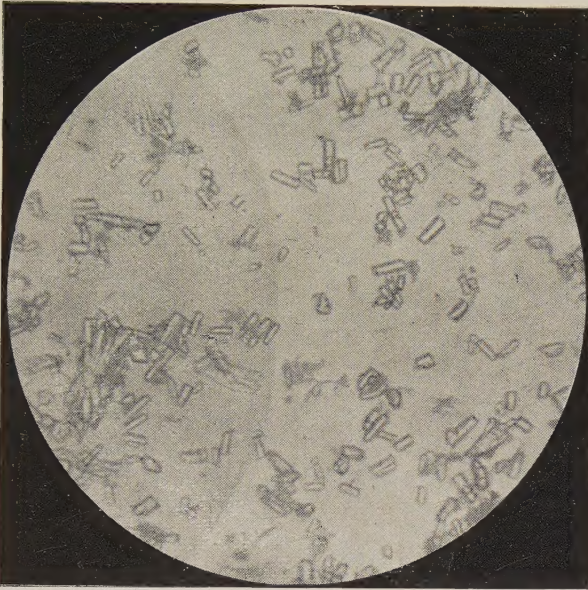
Grossissement 360.



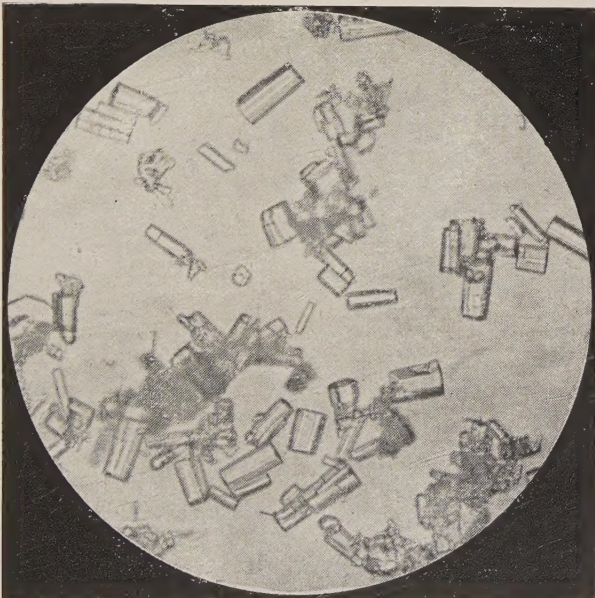
Grossissement 960.

Carboaluminate de calcium hydraté.
Cristaux en aiguilles.

PLANCHE VI



Grossissement 360.



Grossissement 960.

Alumine hydratée cristallisée $\text{Al}(\text{OH})^3$.

